

3D-Druckverfahren für kompakte und mechanisch stabile Formkörper



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

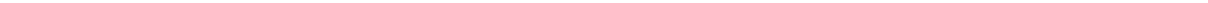
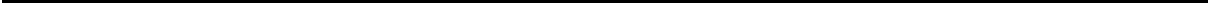
Dipl.-Ing. Christoph Kottlorz


aus Aschaffenburg

Referent:	Prof. Dr. M. Rehahn
Korreferent:	PD Dr. G. P. Hellmann
Tag der Einreichung:	20. Mai 2014
Tag der mündlichen Prüfung:	07. Juli 2014

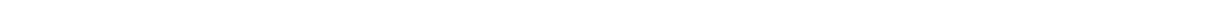
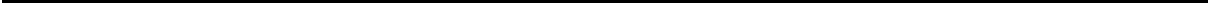
Darmstadt 2014

D 17





Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01. Februar 2010 bis zum 31. Juni 2012 am Deutschen Kunststoff-Institut und vom 01. Juli 2012 bis zum 31. Juli 2013 am Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF unter der Leitung von Prof. M. Rehahn angefertigt.



Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn *Prof. Dr. M. Rehahn* und Herrn *PD Dr. G. P. Hellmann* für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit, diese Arbeit am Deutschen Kunststoff-Institut sowie am Fraunhofer LBF durchzuführen.

Ich danke allen Kollegen und Mitarbeitern am Deutschen Kunststoff-Institut, am Fraunhofer LBF und am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt für das gute Arbeitsklima und die vielfältigen Hilfestellungen.

Besonders möchte ich mich bei Jonas Presser und Katja Utaloff, die beide an der gleichen Thematik gearbeitet haben, für ihre Unterstützung und den stetigen Austausch bei der Zusammenarbeit bedanken.

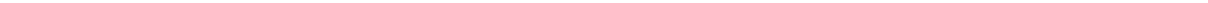
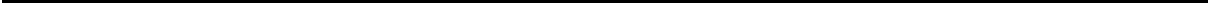
Des Weiteren danke ich den Abteilungen Physik und Technologie, für die Unterstützung und die Bereitstellung der Geräte. Ebenso gilt mein Dank den Kollegen aus der Abteilung Analytik für viele Diskussionen.

Herrn Ingo Ederer, Herrn Daniel Günther und Herrn Johannes Günther von der Firma Voxeljet sowie Herrn Michael Frings von der Gesellschaft für dentale Forschung und Innovationen sei für ihr Interesse an diesem Projekt, für zahlreiche Proben und für viele Diskussionen gedankt.

Mein Dank gilt auch den Studenten, die stets motiviert ihren Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben: Florian Bärmann, Marcel Meub, Jutta Plößer und Oliver Malter.

Tiefen Dank möchte ich meiner Familie aussprechen, die mir mein Studium ermöglicht und mir immer meinen Weg erleichtert hat.

Ganz besonderes möchte ich meiner Freundin Julia danken, für Liebe, Geduld, fachliche Hilfe und umfassendes Verständnis.

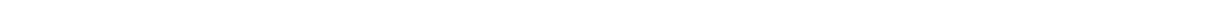
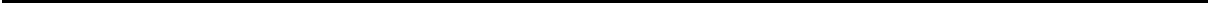


Inhalt

1	Einleitung.....	1
1.1	Formgebung mit generativen Fertigungstechnologien.....	3
1.2	3D-Druck: Kennzeichen und Strategien	13
1.3	Der kompakte Druck.....	18
2	3D-Druckstand.....	22
2.1	Aufbau und Funktion des Druckstandes.....	22
2.2	Poröser Druck als Referenz	26
2.2.1	Bestimmung der Druckparameter	26
2.2.2	Vorbereitung der Quelldaten	28
2.2.3	Poröse Druckkörper	29
2.3	Nachteile des Druckstandes.....	31
3	Komponenten des kompakten 3D-Drucks.....	32
3.1	Monomertinten.....	34
3.1.1	Verdüsbarkeit.....	34
3.1.2	Reine Monomertinten.....	35
3.1.3	Monomer Mischtinten.....	37
3.2	Pulver	39
3.2.1	Fließverhalten und Pulverschichten	40
3.2.2	Schüttdichte	44
3.2.3	Löseverhalten	47
3.2.4	Schnell lösliche Pulvertypen	50
3.2.4.1	Aggregatkörner (AG).....	50
3.2.4.2	Elastomermodifizierte Mikroblend-Perlen (MB)	53

4	Polymerisation der Monomertinte	56
4.1	Kinetik der isothermen radikalischen Polymerisation	57
4.2	2-Komponenten Initiatorsysteme	60
4.2.1	BPO/Toluidin-System	60
4.2.2	Barbitursäure/Kupfer(II)-System	61
4.3	Massepolymerisation mit 2K-Systemen	62
4.3.1	Polymerisationen mit BPO und Toluidin	64
4.3.2	Polymerisationen mit Barbitursäure und Kupfer(II)	69
5	Runde Aggregatpulver	73
5.1	Mikroperlen	74
5.1.1	Mikroperlen aus der Dispersionspolymerisation	74
5.1.2	Mikroperlen aus der Emulsionspolymerisation	75
5.2	Aggregatkörner aus Dispersionsperlen	77
5.3	Aggregatkörner aus Emulsionsperlen	86
5.4	Aggregation vernetzter Emulsionsperlen	94
6	MB1-Pulver	101
6.1	Synthese des MB1-Pulvers	101
6.2	Eigenschaften des MB1-Pulvers	106
6.3	3D-Druck mit MB1-Pulver	109
7	MB2-Pulver	113
7.1	MMA-Suspensionspolymerisation	116
7.2	Eigenschaften des Copolymers PMMAcoPBA	121
8	MB2_1-Pulver	123
8.1	Synthese des MB2_1-Pulvers	123
8.2	Eigenschaften des MB2_1-Pulvers	124
8.3	3D-Druck mit MB2_1-Pulver	130

9	MB2_2-Pulver	136
9.1	Synthese des MB2_2-Pulvers	136
9.2	Eigenschaften des MB2_2-Pulvers.....	140
9.3	3D-Druck mit MB2_2-Pulver.....	145
10	Polymerisation im Pulverbett	152
11	Formtreue	158
11.1	Vergleich zum porösen Druck	159
11.2	Volumenbilanz und Schrumpf.....	163
12	Stufenkörper.....	171
13	Zusammenfassung.....	176
14	Experimenteller Teil	180
15	Literatur.....	192



Verwendete Abkürzungen und Symbole

5nBS	5-n-Butyl-barbitursäure
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
ACN	Acrylnitril
AG	Aggregat
BA	Butylacrylat
BPBS	1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure
BPO	Dibenzoylperoxid
BzMA	Benzylmethacrylat
CAD	computer aided design
CAM	computer aided manufacturing
CyMA	Cyclohexylmethacrylat
Δ	absolute Abweichung der Maße einer Dimension
DHET	Di(hydroxyethyl)-p-toluidin
DMAc	Dimethylacetamid
DMT	Dimethyl-p-toluidin
DSC	differential scanning calorimetry
ε_b	Bruchdehnung
EFI	extended focal imaging
EGDMA	Ethylenglykoldimethacrylat
FDM	Fused Deposition Modeling
γ	Oberflächenspannung
GPC	Gelpermeationschromatographie
η	Viskosität
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HIPS	High impact polystyrene
i-BMA	Isobutylmethacrylat
φ	Porosität
LM	Lichtmikroskop
MB	Mikroblend
MeSt	Methylstyrol

MIA	multiple image alignment
MMA	Methylmethacrylat
n-BMA	n-Butylmethacrylat
p	Polymerisationsumsatz
PBA	Polybutylacrylat
PBMA	Polybutylmethacrylat
PBzMA	Polybenzylmethacrylat
PDMSMA	Poly(dimethylsiloxan), methacryloxypropyl terminiert
PEG	Polyethylenglykol
PEMA	Polyethylmethacrylat
HEMA	Polyhydroxyethylmethacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVA	Polyvinylalkohol
ρ	Dichte
REM	Rasterelektronenmikroskop
RM	rapid manufacturing
RP	rapid prototyping
RT	rapid tooling
σ_b	Bruchspannung
s_D	Prozentualer Schrumpf entlang einer Dimension
S_{ges}	Gesamtvolumenschrumpf
SLA	Stereolithographie
SLS	Selektives Lasersintern
S_{poly}	Polymerisationsschrumpf
St	Styrol
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
T_g	Glastemperatur
Z	Kennzahl der Verdüsbarekeit

1 Einleitung

Im Jahr 1856 gelang es dem Engländer Alexander Parks, Zelluloid als ein Ersatz für das teure Elfenbein damaliger Billardkugeln zu entwickeln. Dies gilt als Geburtsstunde der heutigen Kunststoffindustrie.^[1] Zur Verarbeitung des Zelluloids erhielten die Brüder John und Isaiah Hyatt dann 1872 das Patent^[2] auf eine Füllmaschine mit dampf-beheizten Kessel und hydraulischem Druckbolzen. Dies war ein primitives Urmodell des *Spritzgusses*, der heute die Formgebung dominiert.^[3] Seitdem wurde neben der Synthese der Thermoplaste auch deren Formgebung intensiv fortentwickelt.

Beim Spritzguss^[4-7] (Abb. 1.1) wird das energieeffiziente Schmelzverhalten thermo-plastischer Kunststoffe ausgenutzt.

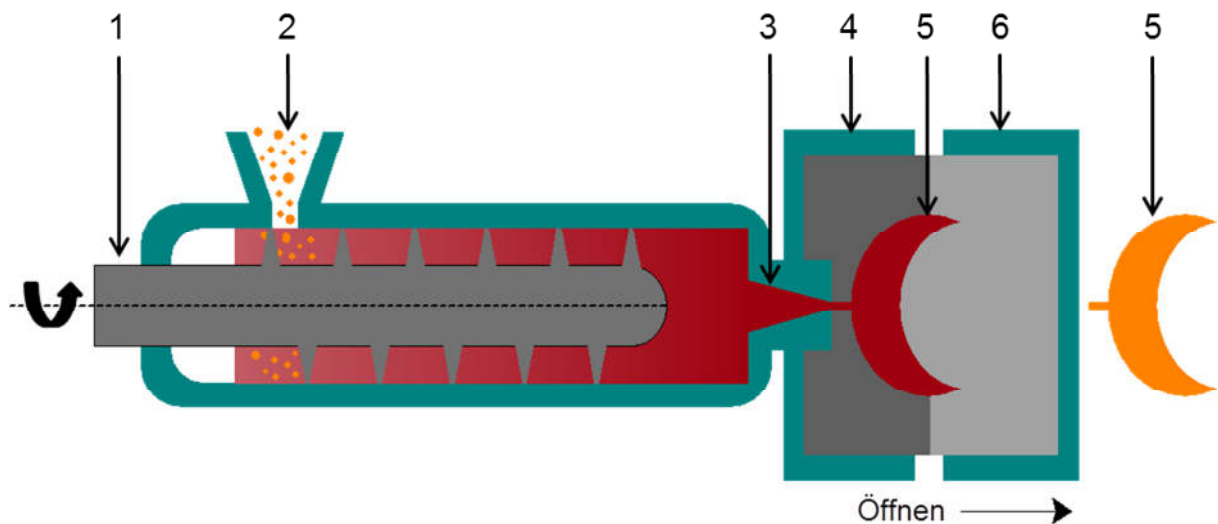


Abb.1.1. Prinzipieller Aufbau einer Spritzgussmaschine:
Granulat wird über den Einfülltrichter (2) zugeführt und durch die Schnecke (1) gefördert.
Durch die Düse (3) wird der aufgeschmolzene Kunststoff in das Werkzeug (4) eingespritzt.
Durch Öffnen der schließseitigen Werkzeughälfte (6) wird das Formteil (5) ausgeworfen.

Als Granulat oder Pulver werden sie aufgeschmolzen, dann wird die Schmelze bei recht niedrigen Temperaturen in ein meist kaltes Werkzeug gespritzt, dessen Kavität ein Negativ der gewünschten Form darstellt. Der Formkörper wird abschließend aus dem Werkzeug ausgeworfen. Ganze Großserien von Kunststoffkörpern können so in hoher Taktrate produziert werden. Sehr verschiedene Thermoplaste können in extrem verschiedenartigen Formen gespritzt werden.^[8] Weltweit wird ungefähr ein Drittel der Kunststoffartikel durch den Spritzguss geformt und ein Viertel der formgebenden Maschinen sind Spritzgussanlagen.^[9] Spritzgussanlagen sind sehr groß (Abb. 1.2a) und erfordern hohe Investitionskosten, amortisieren sich aber in der Großserie.

Seit dem Einzug von Computern in Produktionsanlagen verändern sich die Formgebungsverfahren allerdings rasant. Die Produkte werden heute über virtuelle CAD-Modelle designt und anhand von Prototypen evaluiert. Bis zur Produktreife werden Form und Funktion der Entwürfe und Prototypen iterativ optimiert. Dies verlangt eine ganze Serie unterschiedlicher Einzelstücke.^[10] Dies warf ein Problem auf: Die Herstellung von Einzelstücken mit dem Spritzguss ist zu teuer, da für jedes Stück ein neues Formwerkzeug gebraucht wird (Abb. 1.2b).^[11, 12] Leider ist der Spritzguss zudem auch bei Kleinserien, die heutzutage ebenfalls oft nachgefragt werden, wirtschaftlich nicht rentabel.



a



b

Abb. 1.2. (a) Spritzgussanlage Arburg Allrounder 630 S, (b) mehrteiliges Werkzeug.
(Bilder entnommen aus: <http://www.boehl-kunststofftechnik.com>^[11] und Form+Werkzeug 2008^[13])

Dieses Manko hat *Freiformverfahren*^[14-18] in den Fokus gerückt, die sich vom Spritzguss prinzipiell unterscheiden. Bei ihnen werden Körper ohne Werkzeug direkt aus CAD-Modellen Querschnitt für Querschnitt aufgebaut (CAM). So können Prototypen (rapid prototyping, RP) oder Kleinserien (rapid manufacturing, RM) in direkten CAD-CAM-Prozessen zügig realisiert werden. Im Folgenden werden die bedeutendsten Freiformverfahren vorgestellt, mit einem Hauptaugenmerk auf dem 3D-Druck, zu dessen Weiterentwicklung diese Arbeit beitragen soll.

1.1 Formgebung mit generativen Fertigungstechnologien

Freiformverfahren traten erstmals 1987 in den USA und 1990 in Europa in Erscheinung.^[19] Ihnen ist der schichtweise Aufbau aus übereinander liegenden Querschnitten gemein. Daher werden sie oft als *generative Fertigungstechnologien* bezeichnet. Ausgangspunkt ist das CAD-Modell des gewünschten Formkörpers, das durch eine Computersoftware in einzelne Querschnitte zerlegt wird. Die Konturinformationen werden an die Fertigungsmaschine weitergegeben, wo nach und nach der 3D-Körper entsteht. Das generelle Bauprinzip ist in Abb. 1.3 anhand des 3D-Drucks skizziert. Abbildung 1.4 zeigt den Aufbau eines 3D-Druckers. Von einem Pulverreservoir wird eine dünne Pulverschicht auf die Bauplattform gerakelt. Mit einem computergesteuerten Druckmodul wird ein Querschnitt des Formkörpers mit einer Tinte eingeschrieben, wobei die Tinte die Pulverkörner kompaktiert. Eine neue Pulverschicht wird darüber gerakelt und der nächste Querschnitt wird gedruckt. Dieser Ablauf wiederholt sich bis zur Fertigstellung des Körpers. Zum Isolieren wird das Restpulver abgesaugt.^[19-21]

Die Stadien eines modernen Fertigungsprozesses sind in Abb. 1.5 zusammengefasst. Ein CAD-Modell wird erstellt (Abb. 1.5a) und querschnittsweise in ein Pulverbett gedruckt (Abb. 1.5b). Der fertige Prototyp wird vom Restpulver befreit (Abb. 1.5c) und in der abschließenden Nachbehandlung mit einem Lack versiegelt.

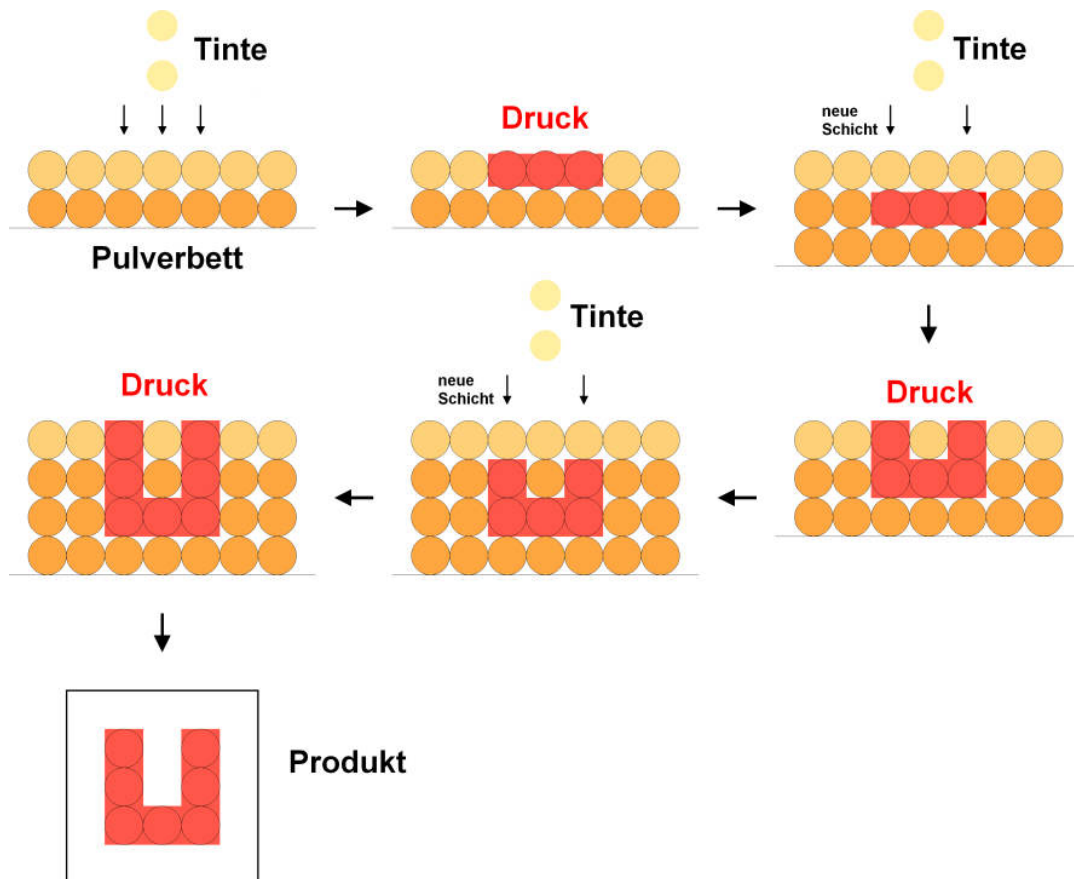


Abb. 1.3. Prinzip des 3D-Drucks:

Druck eines Querschnittes mit Tinte in das Pulverbett, Auftragen einer neuen Pulverschicht und Druck der Folgeschicht, schließlich Isolierung des fertigen Körpers aus dem umgebenden Restpulver.

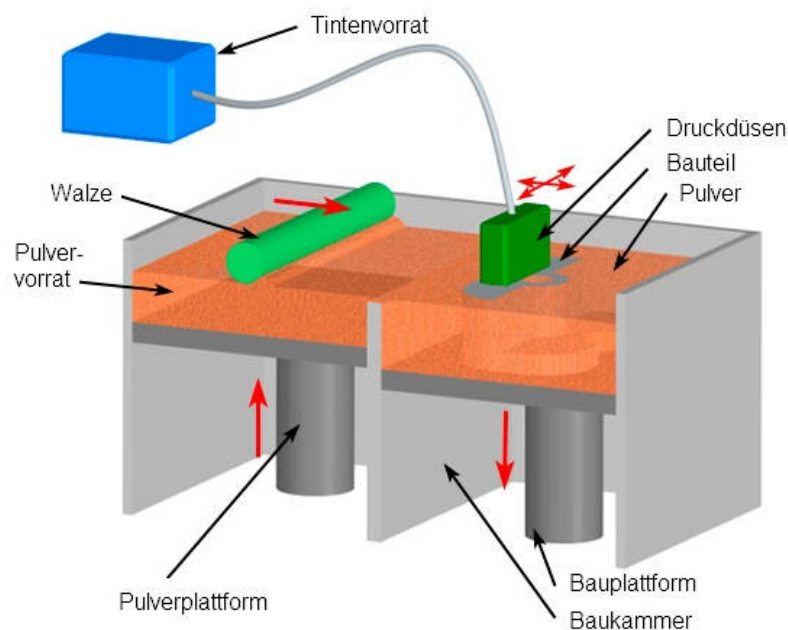


Abb. 1.4. Aufbau eines 3D-Druckers: Tinten- und Pulvervorrat (links), Bauplattform mit Druckdüsen (rechts).

(Bild nach: <http://www.custompartnet.com>^[22], Courtesy of CustomPartNet Inc.)

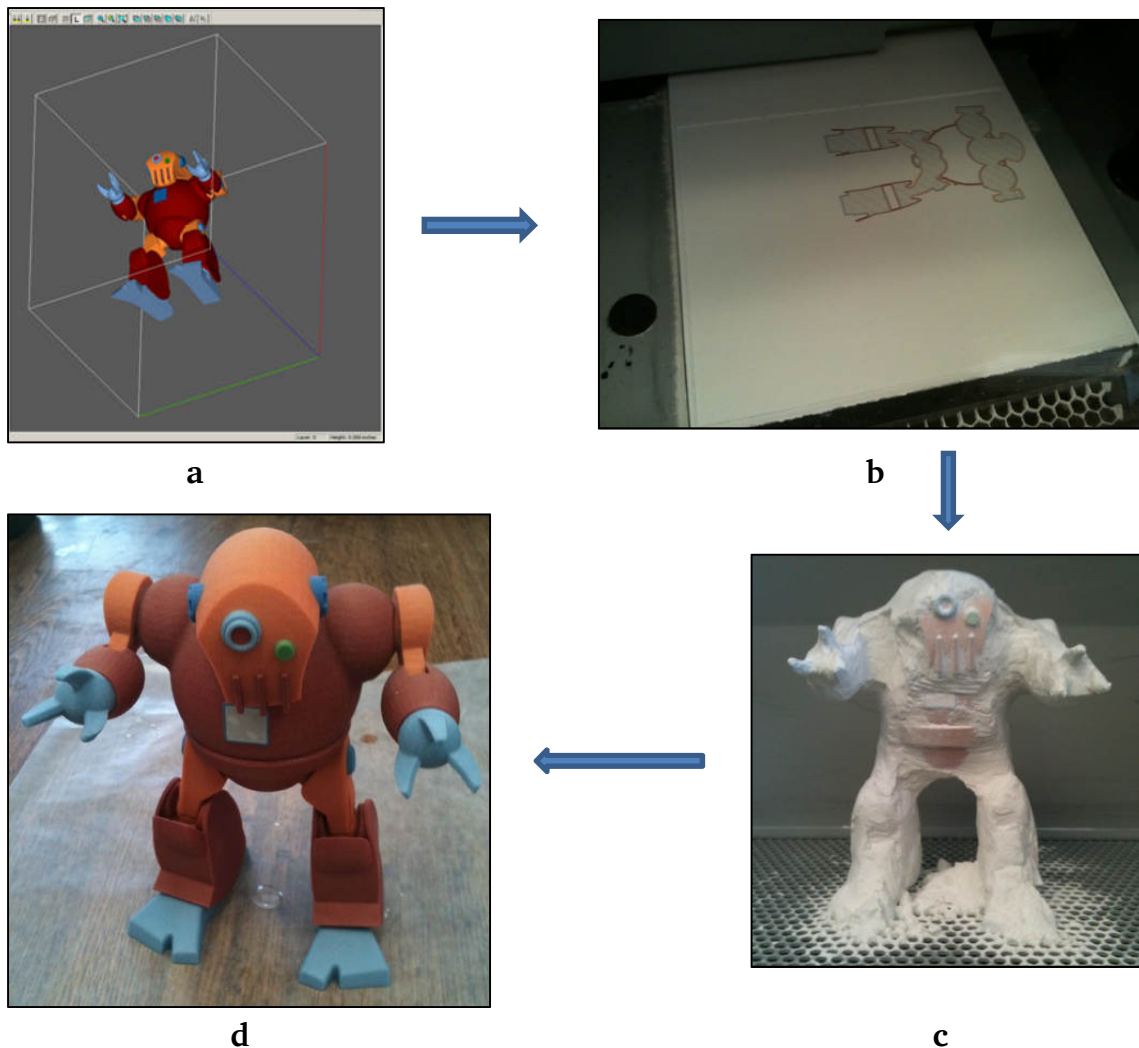


Abb. 1.5. Stadien der freien Formgebung:
 (a) CAD-Modell, (b) 3D-Druck, (c) Isolierung des Körpers, (d) lackiertes Endprodukt.
 (Bilder entnommen aus: <http://replicatorinc.com>^[23])

Die Freiformverfahren unterscheiden sich bei prinzipiell immer gleichem Bauprinzip hinsichtlich der Materialien und der Kompaktierungsmethode. Die wichtigsten sind in Abb. 1.6 skizziert. Beim 3D-Druck und dem selektiven Lasersintern (SLS) wird in ein Pulverbett eingeschrieben, beim 3D-Druck mit einer Tinte und beim SLS mit einem Laserstrahl, der ortselektiv Pulverkörner aufschmilzt. Bei der Stereolithographie (SLA) wird der Körper in einem flüssigen Bad eines Photopolymers aufgebaut, wobei die Querschnitte mit einem Laser ausgehärtet werden. Beim Fused Deposition Modeling (FDM) wird ein geschmolzener Polymerstrang in den freien Raum extrudiert. Sowohl für das SLA-Verfahren als auch für das FDM werden meistens Stützstrukturen benötigt, um Überhänge zu realisieren. Bei den pulverbasierten Verfahren genügt dagegen das umliegende Pulver als Stütze.^[19]

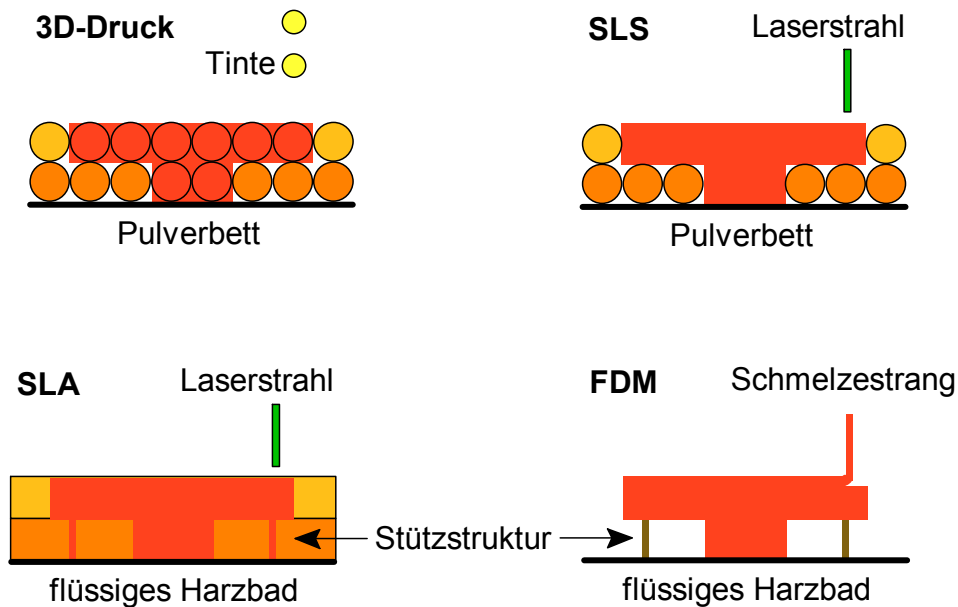


Abb. 1.6. Bauprinzip unterschiedlicher Freiformverfahren.

Die Stereolithographie SLA ist das älteste Freiformverfahren. Erste Maschinen wurden 1986 schon von 3D-Systems patentiert und im Folgejahr vertrieben.^[24] Noch heute gilt es als das Verfahren mit der höchsten Auflösung von Strukturdetails, die nicht von der Korngröße eines Pulvers limitiert wird. Die Produkte zeichnen sich durch eine geringe Porosität und glatte Oberflächen aus (Abb. 1.7).^[25-28] Das Verfahren ist jedoch an photosensitive Flüssigkeiten gebunden, die zu meist sehr spröden Harzen aushärten.^[29] Die Körper müssen nachbearbeitet werden, sowohl mechanisch, um die Stützstrukturen zu entfernen als auch thermisch, um den Polymerisationsumsatz zu maximieren. Die Anschaffungs- und Betriebskosten sind hoch, weshalb die Stereolithographie nur dann zum Einsatz kommt, wenn höchste Detailgenauigkeit vonnöten ist.

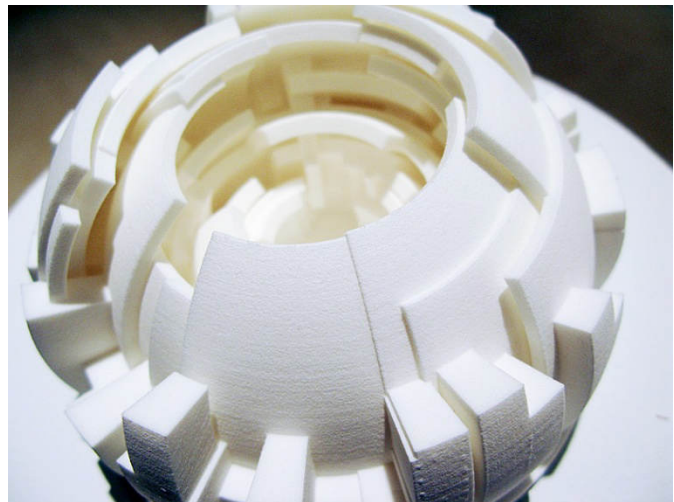
Abb. 1.7.
Funktionstüchtiges SLA-Modell
eines Mikrogetriebes.

(© Prof. Dr.-Ing. Uwe Berger,
<http://www.htw-aalen.de>^[30])



Beim selektiven Lasersintern SLS werden die Querschnitte mit einem Laserstrahl in ein Pulverbett eingeschrieben. Der Vorteil des Verfahrens ist die Materialvielfalt. Fast alle feinkörnigen Pulver thermisch verformbarer Materialien wie Kunststoffe (Polycarbonate, Polystyrol, PA 11, PA 12), Metalle und Keramiken finden Verwendung.^[31-33] Seit der Patentierung an der University of Texas 1989^[34] hat sich das SLS zum derzeit vielseitigsten Verfahren entwickelt. Wie erwähnt, wird die Präzision der Formen leider von der Korngröße des Pulvers begrenzt. Die Formkörper sind rau und porös (Abb. 1.8). Das Pulver muss zudem dauerhaft auf Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes gehalten werden, damit es schnell schmilzt, und altert trotz Inertgasatmosphäre schnell.^[35] Die hohen Betriebskosten gepaart mit Investitionskosten von 0.2-1 M\$ machen SLS-Anlagen bisher nur größeren Firmen zugänglich.^[36]

Abb. 1.8.
Kunstobjekt aus dem SLS-Verfahren:
Marius Watz: Object #3 (2007)
3D print (SLS) in white resin, 12 x 12 x 8 cm
(Bild entnommen aus:
<http://mariuswatz.com>^[37],
Courtesy of Marius Watz)



Das Fused Deposition Modeling FDM kommt ohne eine flüssige oder pulverförmige Vorlage aus. Die Querschnitte werden mit geschmolzenen Polymersträngen geschrieben, die durch eine Düse auf die Bauplattform extrudiert werden.^[38, 39] Erste Anlagen wurden 1992 von Stratasys vermarktet. Die Produkte aus Thermoplasten wie ABS und Polycarbonat sind fest und porenfrei, fast wie Spritzgusskörper. Stützstrukturen sind fast immer notwendig. Sie werden aus einem Zweitpolymer geformt und anschließend in einem Bad selektiv herausgelöst oder abgebrochen.^[40, 42] Der einfache Aufbau ermöglicht geringe Investitionskosten^[42] von 1000-30.000 \$. Das Verfahren taugt somit nicht nur für industrielle Einsätze, sondern auch für den Privatgebrauch. Eine Selbstbaugemeinschaft hat sich entwickelt, die mit preiswerten Geräteteilen FDM für jedermann zugänglich machen möchte.^[43]

Abb. 1.9.
FDM-Anlage aus einem Selbstbausatz.
(Bild entnommen aus:
<https://shop.germanreprap.com/>^[43])



Der Hauptnachteil des Verfahrens ist die Dicke der Polymerstränge und die damit verbundene geringere Auflösung. Die Oberflächen sind verfahrensbedingt geriffelt (Abb. 1.10). Die Bauzeiten sind zudem länger als bei anderen Freiformverfahren.



Abb. 1.10. FDM-Modell mit Stützstruktur.
(Bild entnommen aus: <http://de.academic.ru>^[44])

Der 3D-Druck wurde am Massachusetts Institut of Technology (MIT) entwickelt und 1993 zum Patent angemeldet.^[45] Wie beim pulverbasierten SLS-Verfahren können Metalle, Polymere oder Keramikpulver bedruckt werden.^[46] Unterschiede zeigen sich beim Kompaktieren. Die Pulverkörner werden nicht durch einen Laserstrahl, sondern durch eine flüssige Tinte verbunden, was die Apparatur vereinfacht. Geeignete Düsenmodule sind schon am Markt etabliert. Der Fertigungsprozess läuft bei Raumtem-

peratur ab, Pulveralterung wird damit vermieden. Daher sind Investitions- und Betriebskosten viel geringer als bei SLS- und SLA-Anlagen.

Die Tintenrezeptur wird gezielt auf das Pulvermaterial abgestimmt. Keramische^[47-49] oder metallische Pulver^[50-52] werden mit Silika-Dispersionen oder Polyacryllösungen bedruckt. In anorganische Pulver wie Gips^[53, 54] oder bioaktive Hydroxylapatit^[55] kann mit wässrigen oder alkoholischen Tinten eingeschrieben werden.

Wie schon in Abb. 1.5 angedeutet, können die Tinten eingefärbt werden, was als großer Vorteil des 3D-Drucks zu werten ist. Die fertigen Körper sind leider noch hochporös und die Körper aus hydrophilen Pulvern neigen zudem zu starker Wasseraufnahme. Sie müssen oft abschließend mit einem Infiltrat gefüllt oder aber versintert werden.^[56]

Thermoplastische Kunststoffe sind als Werkstoffe für die Freiformverfahren von besonderem Interesse. Ihre Pulver werden beim 3D-Druck mit wässrigen oder lösemittelhaltigen Tinten verfestigt.^[57, 58] Besonders dient Polymethylmethacrylat (PMMA) als Pulverbasis. Es zeichnet sich durch einen günstigen Preis, gute Beständigkeit und Biokompatibilität aus. Besonders attraktiv sind Anwendungen in der Medizintechnik, zum Beispiel als Zahn- und Knochenersatz.^[59, 60] Drucksysteme auf PMMA-Basis werden von der Firma Voxeljet vertrieben.^[61] Bisher taugen die Produkte, weil porös und deshalb instabil, aber nur als Anschauungsobjekte oder als Urformen für das rapid tooling (RT, Abb. 1.11). Beim RT werden von gedruckten Körpern Formwerkzeuge abgeformt, entweder aus Silikon für den Einsatz im Vakuumguss oder aus aluminiumgefüllten Werkzeugharzen für die Serienproduktion durch Spritzguss.^[62, 63] Die RT-Werkzeuge dienen dann als Gussformen für Formkörper.

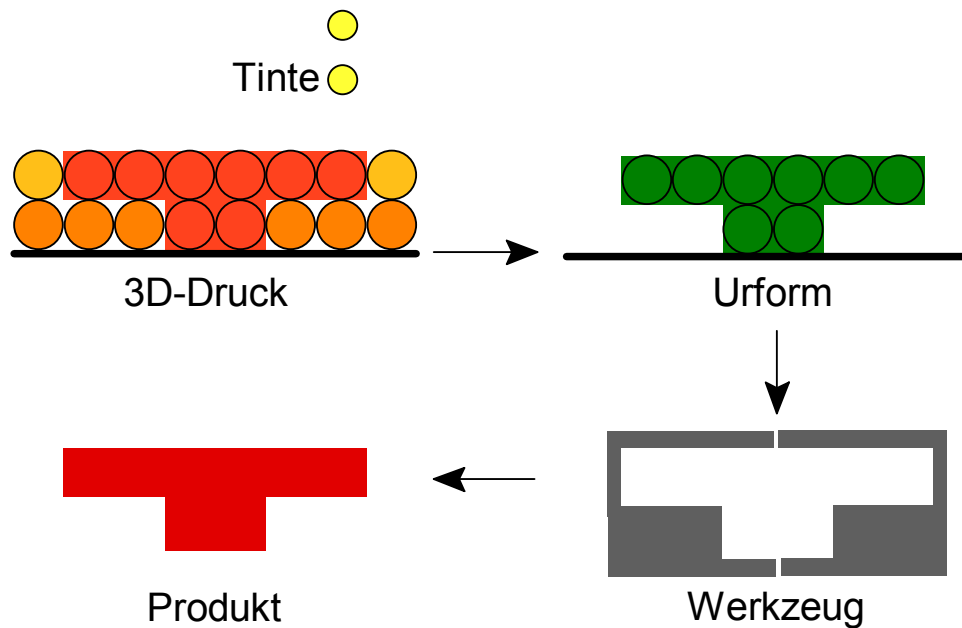


Abb. 1.11. Rapid tooling: Urform (grün), Formwerkzeug (grau), Serienprodukt (rot).

Mit den Freiformverfahren können heute Einzelstücke kosteneffizient hergestellt werden. Das Einzelstück entsteht zwar im Stundentakt, viel langsamer als beim Spritzguss, steht aber dennoch schneller zur Verfügung, weil die Werkzeugentwicklung entfällt. Ein weiterer Vorteil der Verfahren wird in Abb. 1.12 gezeigt. Körper mit komplizierten Hinterschneidungen und fast geschlossenen Hohlräumen lassen sich in einem Stück realisieren. Das ist mit Spritzguss undenkbar.

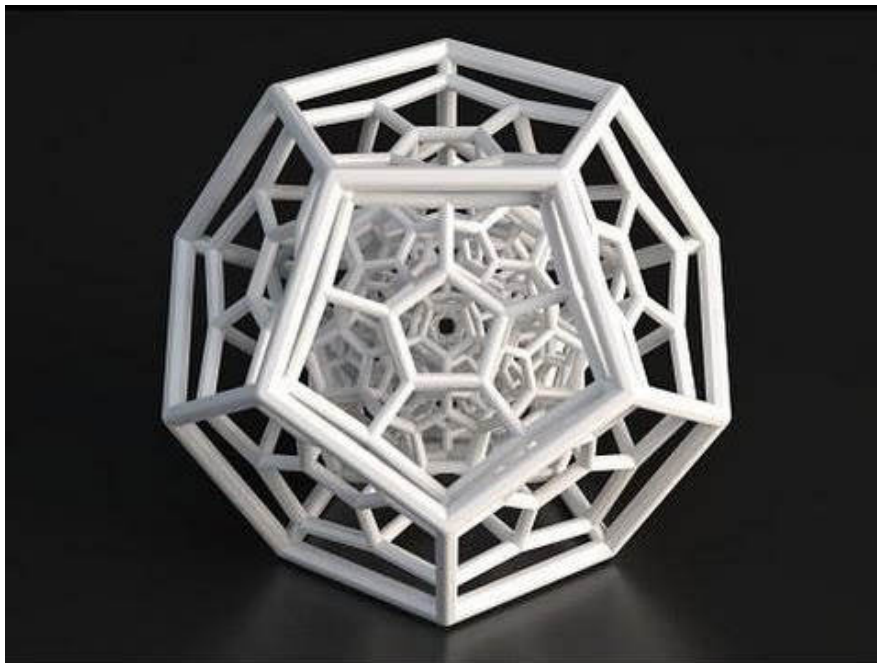


Abb. 1.12. Komplizierte Geometrie mit Innenstruktur.
(Bild entnommen aus: <http://www.exponentialtimes.net>^[64])

Die Freiformverfahren wurden über die letzten Jahrzehnte intensiv weiterentwickelt. Dennoch leiden sie unter spezifischen Problemen (Abb. 1.13), derentwegen sie dem Spritzguss qualitativ unterlegen sind: Eine perfekte Umsetzung der CAD-Vorlage ist bisher nicht möglich. Oft bleibt eine Schichtstruktur sichtbar, vor allem beim FDM-Verfahren (Abb. 1.13a). Pulverbasierte Körper sind rau und porös, vor allem beim 3D-Druck (Abb. 1.13b). Körper mit Überhängen sind kritisch. Geschmolzenes Baumaterial oder Tinten neigen dazu, in tiefere Schichten abzusacken (Abb. 1.13c). Schließlich geht mit der Verfestigung des Körpers immer ein Schrumpf einher, der innere Spannungen und Verzug hervorruft (Abb. 1.13d).

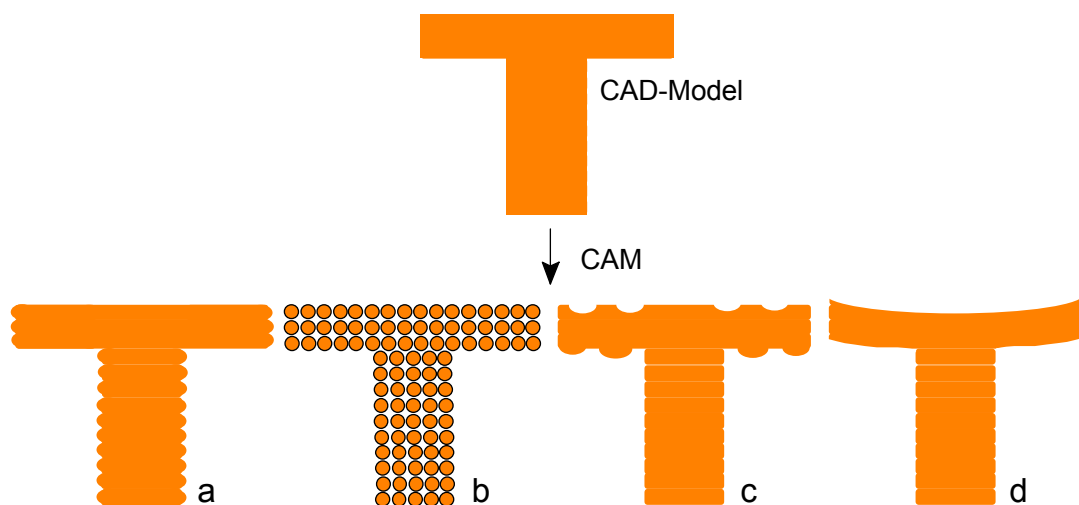


Abb. 1.13. Probleme der freien Formgebung:
(a) Schichtstruktur, (b) poröser Körper, (c) Absacken, (d) Verzug.

Die Probleme sind noch weitestgehend ungelöst, weshalb Freiformverfahren bisher vorwiegend dann eingesetzt werden, wenn die Körper fehlerhaft bleiben dürfen. Dies trifft auf Prototypen und Anschauungsobjekte zu. In Spezialfällen werden mit Freiformverfahren allerdings auch schon Endprodukte oder Kleinserien produziert (rapid manufacturing, RM).^[65-67] Wichtige Branchen für das RM (Abb. 1.14) sind die Elektronikindustrie, die Automobilindustrie und insbesondere die Medizintechnik, wo Modelle personalisiert für den jeweiligen Patienten hergestellt werden.

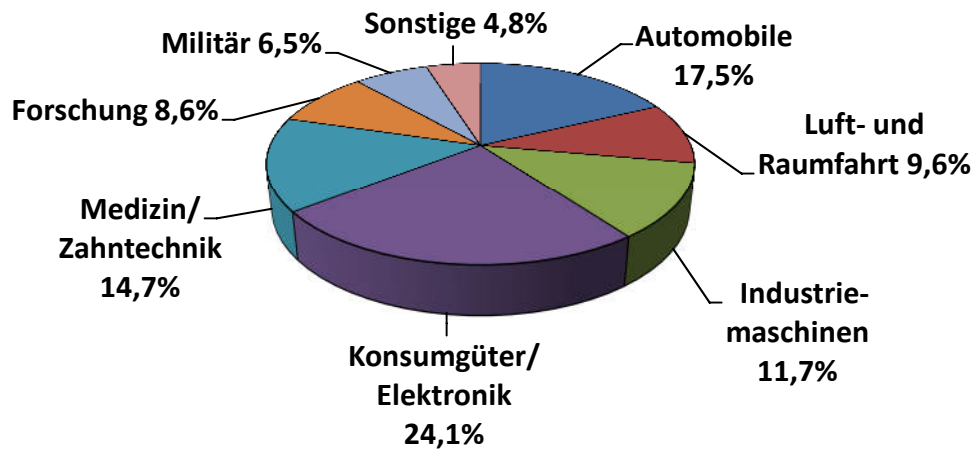


Abb. 1.14. Derzeitige Branchenverteilung des RM-Marktes.
(Daten nach: Wohlers Report 2010^[68])

Den Anforderungen einer modernen Produktion, vor allem hoher Geschwindigkeit, Kosteneffizienz und reproduzierbar hoher Qualität, genügen die Freiformverfahren aber durchaus noch nicht. Der Bedarf an RM ist jedoch groß und das Wachstumspotential ist enorm. Bereits 2007 hat der weltweite Jahresertrag im RP/RM-Bereich eine Milliarde Dollar überschritten. Bis 2020 wird der Markt auf 5 Milliarden Dollar prognostiziert.^[69]

Bei der Ausweitung der generativen Fertigungstechnologien auf den RM-Sektor hat der 3D-Druck ein Alleinstellungsmerkmal. Durch eine technisch einfache Kaskadierung vieler Düsenmodule können große Flächen in kurzer Zeit bedruckt werden. Das Drucksystem VX4000 der Firma Voxeljet bedruckt ein Bauvolumen von $4 \times 2 \times 1 \text{ m}^3$ mit über 25.000 Düsen gleichzeitig.^[70] Große Bauteile oder komplette Kleinserien können so in einem Durchgang hergestellt werden.

Diese Arbeit ist dem 3D-Druck mit Kunststoffpulvern auf PMMA-Basis gewidmet. Um das Potential der Technologie auf RM-Anwendungen zu übertragen, musste vor allem das schwerwiegende Problem der mangelnden Festigkeit gelöst werden.

1.2 3D-Druck: Kennzeichen und Strategien

Die wesentlichen Prozesse beim 3D-Druck sind das Aufrakeln einer dünnen Pulverschicht, das Verdüsen von Tintentropfen und die Verfestigung des Pulvers durch die Tinte. Diese Teilschritte werden im Folgenden detailliert beschrieben.

Polymerpulver für den 3D-Druck müssen frei fließen können, um dünne, möglichst homogene Schichten auszubilden. Abbildung 1.15a zeigt eine solche Einzelschicht unter einer Handrakel. Die lichtmikroskopische (LM) Aufnahme in Abb. 1.15b verdeutlicht, dass die Pulverkörner dicht an dicht liegen, ohne große Lücken. Dennoch ist eine solche Pulverschicht immer porös, weil zwischen den Pulverkörnern Zwickel verbleiben.

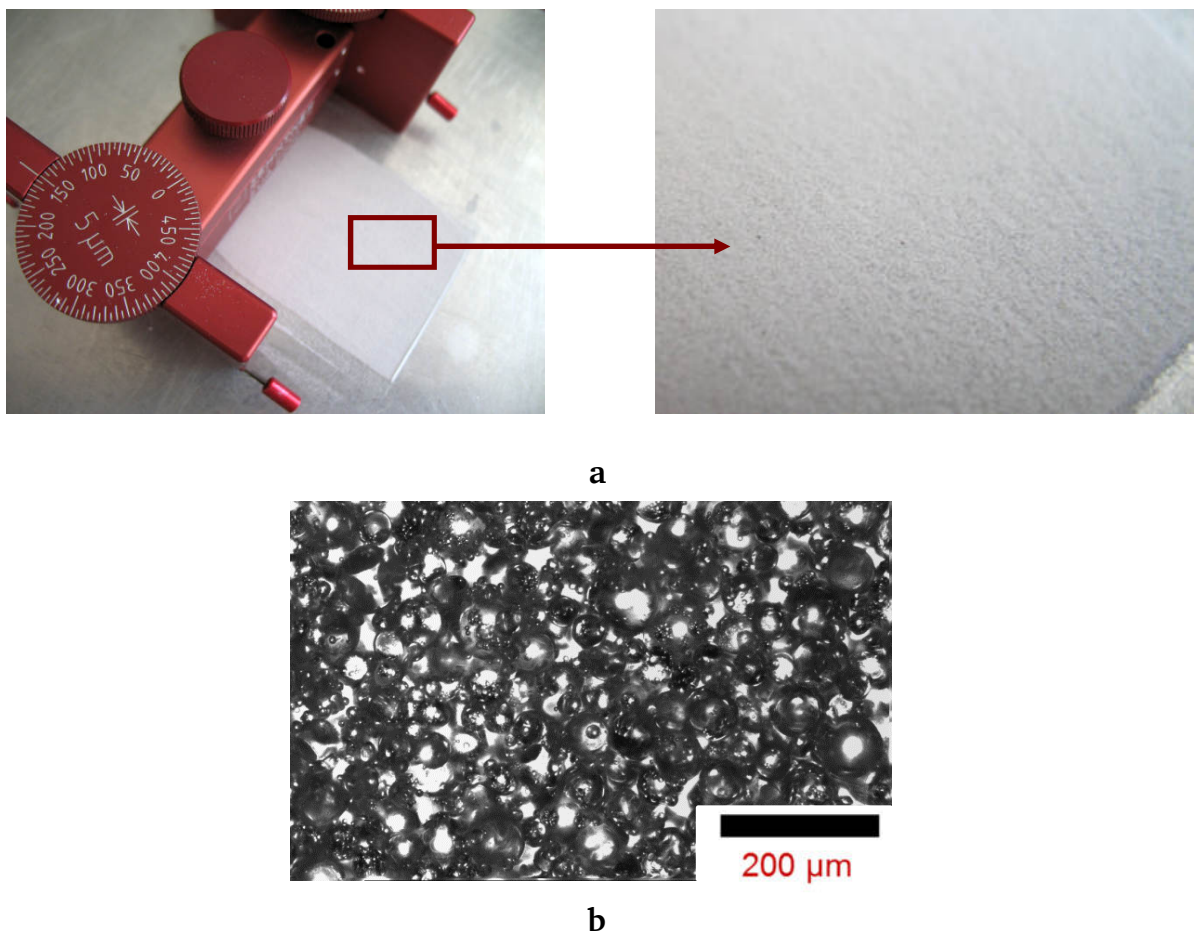


Abb. 1.15. Polymerpulver: (a) gerakelte Einzelschicht, (b) LM-Aufnahme der Schicht.

Insbesondere Pulver, deren Körner mit der Suspensionspolymerisation präpariert werden, können solche dünne Schichten liefern. Das Referenzpulver dieser Arbeit ist das

PMMA-Pulver aus den Polypor-Drucksystemen der Firma Voxeljet.^[71] In Abb. 1.16 wird eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) gezeigt. Das Pulver besteht polydispers aus kugelrunden Körnern mit Durchmessern von 10-100 μm mit einem Mittelwert von $d_{50} = 55 \mu\text{m}$, die drucktaugliche Schichten in Dicken von 80-200 μm bilden. In dieser Arbeit wird dieses Standardpulver als *Polypor-Pulver* bezeichnet.

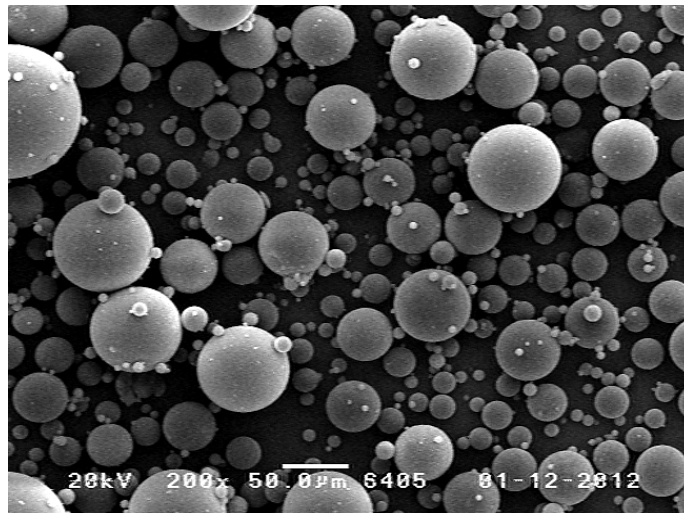


Abb. 1.16. Pulverkörner des Polypor PMMA-Pulvers.

Beim Druck werden 50 μm große Tintentropfen auf die Pulverschicht abgesetzt. Sie dringen in die Zwickel zwischen den Pulverkörnern ein und füllen diese zum Teil. Nur Drucktinten optimierter Viskosität lassen sich verdüsen (Kap. 3.1). Die Oberflächenspannung bestimmt die Wechselwirkungen zur Düse und zum Pulver. Abbildung 1.17 zeigt den sauberen Ausstoß eines runden Tintentropfens aus einer Düse.

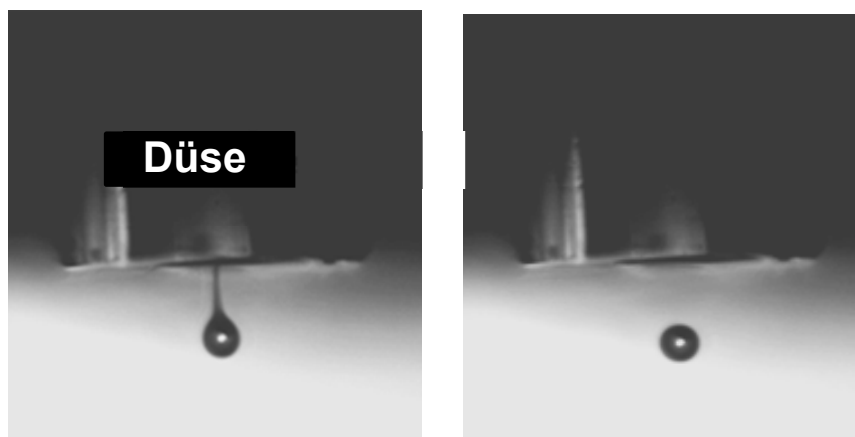


Abb. 1.17. Ausstoß eines Tintentropfens aus einer Düse.

Die Druckstrategien mit Polymerpulvern unterscheiden sich in der dosierten Tintenmenge und in der Art der Aushärtung des Formkörpers. Der Stand der Technik wird in der Deutschen Patentschrift 60008778^[72] referiert. Mögliche Tinten sind wässrige Polyelektrolyt- oder Polyvinylalkohollösungen (PVA). Sie binden mit Additiven wie Stärkepartikeln im Pulver durch ionische oder Wasserstoffbrückenbindungen ab.

Derzeit üblich ist vorwiegend die Druckstrategie A in Abb. 1.18. Hier wird mit wasserfreien organischen Tinten gearbeitet. Die Tinte löst die Pulverkörner oberflächlich an und verklebt sie punktuell miteinander. Reine Lösemitteltinten verdunsten nach dem Druck aus dem Pulverbett. Besser sind aber Tinten, die Monomere enthalten, weil sie im Pulver polymerisiert werden können und somit in ihm verbleiben.

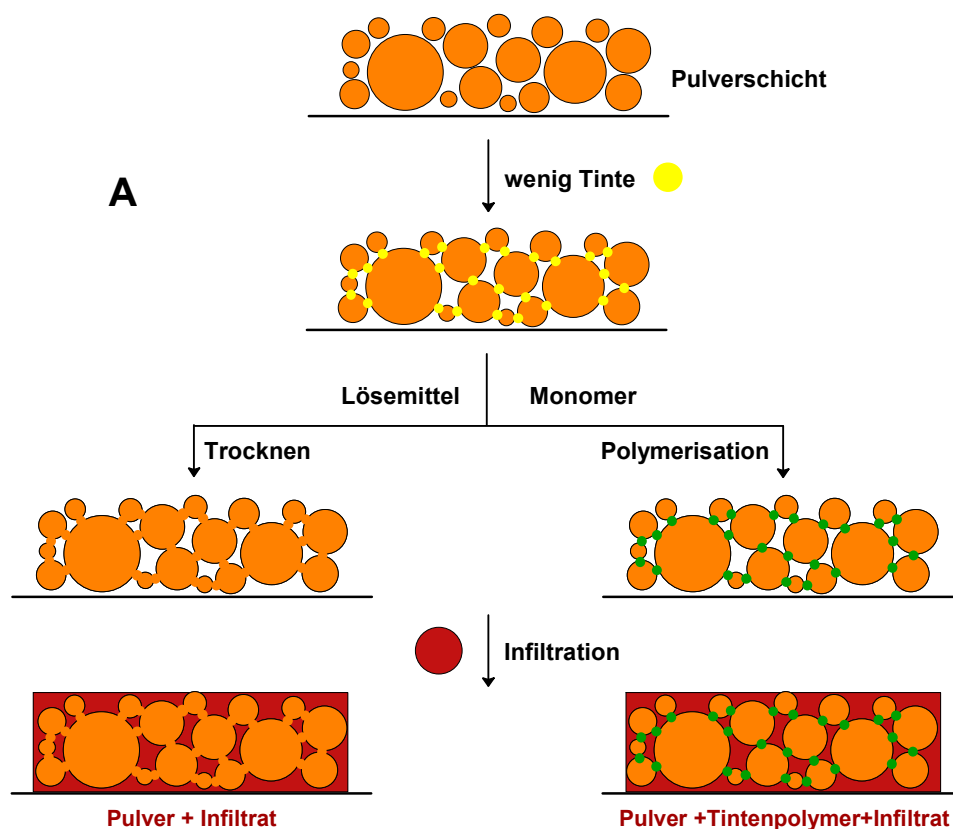
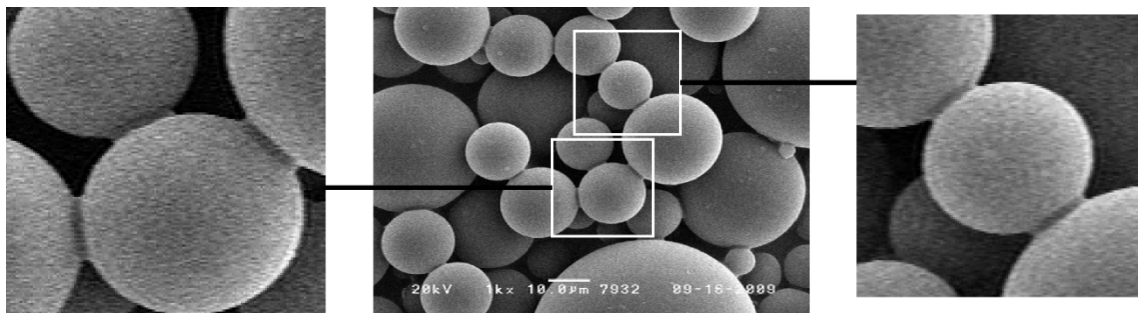


Abb. 1.18. Poröse Druckstrategie mit Infiltration.

Das Kennzeichen dieser Strategie A ist eine geringe Tintenmenge, die das Zwickelvolumen im Pulverbett nicht füllt. Der fertige Formkörper ist deshalb ähnlich porös wie das originale Pulverbett und entsprechend fragil. Das Porenvolumen muss nachträg-

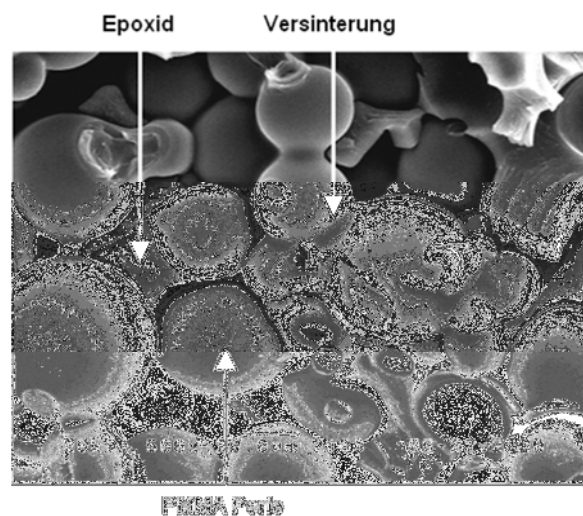
lich mit einem Harz infiltriert werden, das den Körper verfestigt.^[73] Dieser Druckprozess wird von nun an als **poröser Druck** bezeichnet.

In Abb. 1.19 sind die dünnen Verbindungstege der Pulverkörner nach dem Druck und das infiltrierte Endprodukt zu sehen. Die Infiltration ist ein unerwünschter und auch kritischer Extraschritt. Die zumeist verwendeten Epoxidharze sind spröde und die Phasenanbindung an die Pulverperlen ist schlecht. In Abb. 1.19b sieht man, dass das PMMA nicht am Harz haftet.



a

Abb. 1.19.
REM-Aufnahmen poröser Druckkörper:
(a) punktuell versinterte Pulverperlen,
(b) infiltrierte Endprodukt.



b

Die Strategie A hat aber auch einen großen. Vorteil. Die geringe Tintenmenge beeinflusst das Pulverbett kaum. Das CAD-Modell wird deshalb konturscharf und vor allem ohne Schrumpfung und Verzug umgesetzt (Kap. 2.2).

Bei den noch neuen Strategien B-D (Abb. 1.20) wird hingegen mit viel Tinte gearbeitet, die die Poren im Pulverbett füllt. Strategie B sieht eine reine Lösemitteltinte vor,

die die Pulverkörner vollständig auflöst. Nach dem Verdunsten der Tinte bleibt ein homogener Körper zurück, der aus dem Pulverpolymer besteht. Bei der Strategie C wird stattdessen mit einer Monomertinte gearbeitet. Die Tinte löst wie bei der Strategie A die Körner nur an und polymerisiert dann sofort. Jede Pulverschicht besteht deshalb aus einer Matrix des Tintenpolymers mit eingebetteten Pulverkörnern. Die Strategie D ähnelt B insofern, als die Tinte das Pulver ganz auflöst, und sie ähnelt C insofern, als die Tinte dann polymerisiert wird. So resultiert eine homogene Schicht, die aus einem Blend des Tinten- und Pulverpolymers besteht.

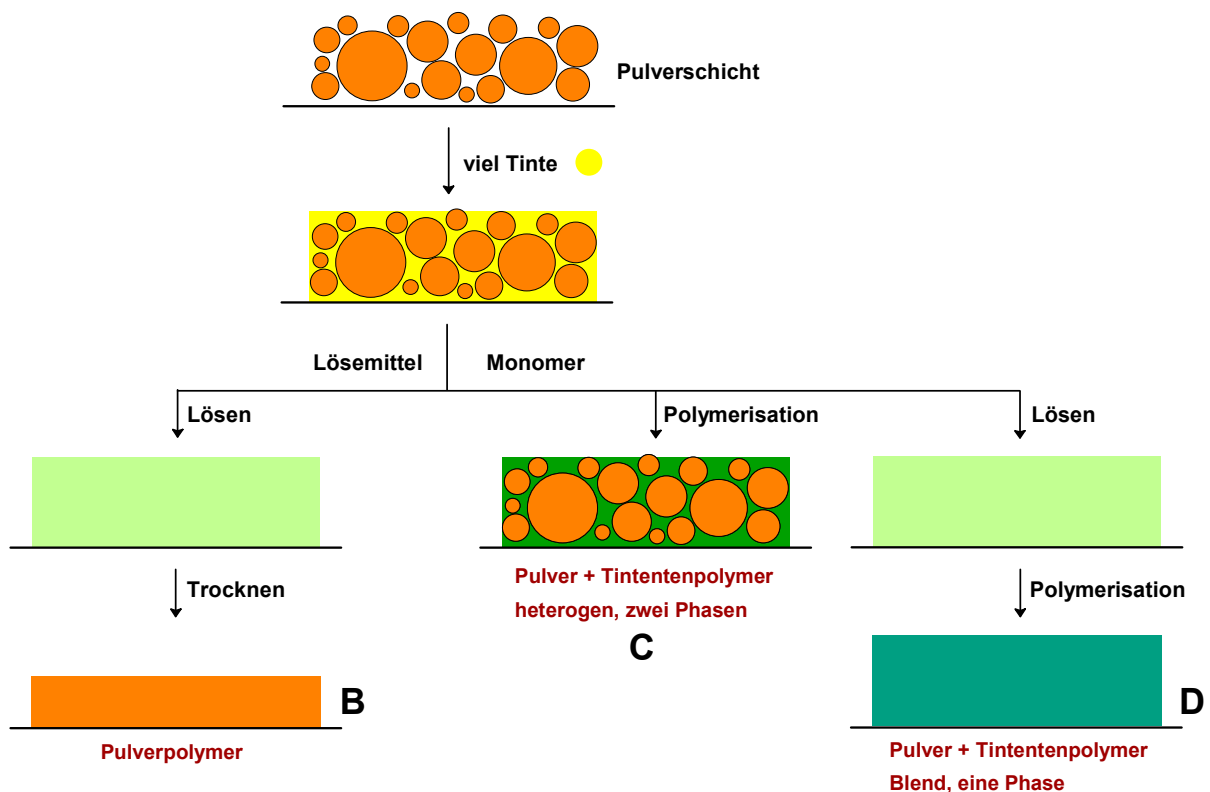


Abb. 1.20. Strategien für den kompakten Druck.

Diese Strategien B-D sind geeignet, porenfreie und sogar homogene (B, D) Druckkörper zu liefern. Diese Prozesse werden im Folgenden als **kompakter Druck** bezeichnet. Die große Tintenmenge erhöht jedoch die Gefahr, dass die Tinte unkontrolliert verläuft oder in tiefere Schichten absackt. Ebenso erleiden die Körper beim Verdunsten der Tinte oder bei ihrer Polymerisation einen merklichen Schrumpfung, der zum Verzug führen kann.

1.3 Der kompakte Druck

Die Druckstrategie B mit einer Lösemitteltinte erscheint zunächst besonders zielführend. Ohne Polymerisation resultieren direkt homogene Körper. Das Verfahren konnte sich aber nie durchsetzen. Wird das Pulverbett aufgeheizt und die Lösemitteltinte schon während dem Druck ausgetrieben, schrumpfen die Schichten extrem, so dass die Körper sich deformieren und nicht formtreu bleiben (Abb. 1.21).^[21] Zudem bleiben Poren im Körper zurück. Bleibt das Pulverbett bei Raumtemperatur, verdunstet das Lösemittel nur langsam. Dann fällt der Verzug weniger stark aus, der Prozess dauert aber sehr lange und die Körper müssen im Trockenschrank langwierig getrocknet werden.^[74]

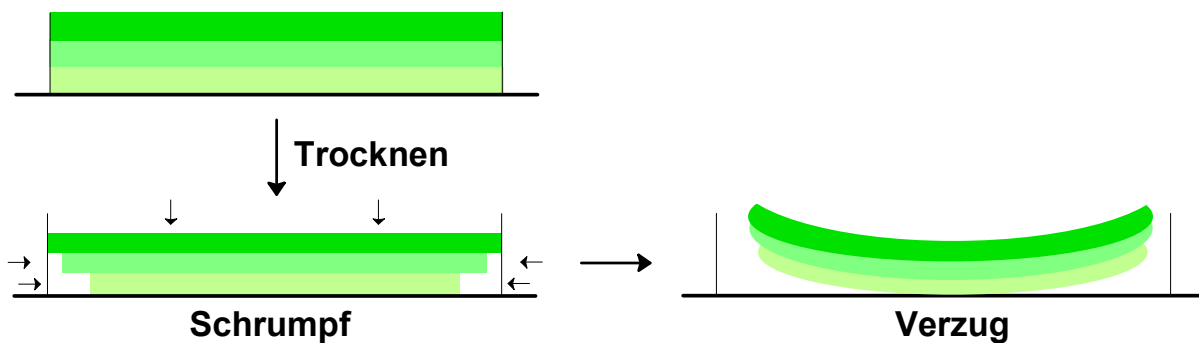


Abb. 1.21. Schrumpf innerhalb einer Ebene und Verzug.

Daher bieten sich die Strategien C und D an, wo mit einer polymerisierbaren Monomertinte gearbeitet wird, die nicht aus dem Druckbett verdunstet. Die Polymerisation ist zwar auch mit einem Schrumpf verbunden, er ist aber viel geringfügiger. In begleitenden Arbeiten^[75-77] wurden die Strategien C und D bereits in ihren Grundzügen evaluiert.

Bei der Strategie C erwies sich, dass Tinten, die das Pulver schlecht lösen, leider dazu tendieren, im Pulverbett zu zerfließen. Um sie ortsfest zu halten, muss die Tinte im Pulverbett rasch polymerisiert werden. Dies erwies sich als schwierig. Der Polymerisationsinitiator wurde entweder in die Pulverkörner inkorporiert oder auf sie aufgetrommelt. Bei der ersten Variante konnte nie genug Initiator eingebaut werden. Bei der zweiten Variante konnte genug Initiator aufgeschlagen werden, das Pulver war

dann aber nicht mehr lagerstabil. Zudem rief die schnelle Polymerisation zu großen Verzug hervor.

Deshalb trat die Strategie D in den Vordergrund. Bei ihr lösen sich die Pulverkörner rasch in der Tinte auf und halten sie ortsfest. Die Polymerisationsrate kann so optimal eingestellt werden, dass der Polymerisationsschrumpf nicht zu Verzug führt. An den kompakten 3D-Druck nach dieser Strategie werden die folgenden Erfordernisse gestellt, deren wichtigste Parameter in Abb. 1.22 angegeben sind:

- Die Tinte muss aus einem Monomer bestehen, das sich zu kleinen Tropfen mit Durchmessern $d_{Tr} \cong 50 \mu\text{m}$ verdüsen lässt. Solche Tropfen übertragen alle Details eines Querschnittes fein aufgelöst auf das Pulverbett, bei gleichzeitig hoher Druckgeschwindigkeit. Entscheidend für die Verdüsbarkeit sind vor allem die Viskosität η und die Oberflächenspannung γ .^[78] Ein hoher Siedepunkt T_s ist nötig, damit die Tinte im Pulverbett verbleibt.
- Das Pulver muss sich zu dünnen Schichten mit $80 \mu\text{m} < D < 200 \mu\text{m}$ aufrakeln lassen. Dabei müssen die Pulverkörner dicht und möglichst lückenarm gepackt bleiben. Dann wird weniger Tinte benötigt, um die Poren zu füllen. Entscheidend sind die Größenverteilung und die runde Form der Körner.
- Das Pulver muss sich rasch in der Tinte lösen um diese zu verdicken und so ortsfest zu halten. Das Löseverhalten ist abhängig von der Kompatibilität der Tinte mit dem Pulverpolymer, der Glasatemperatur T_g des Pulvers^[76] und der Größe der Pulverkörner.^[75, 77]
- Die Polymerisation der Tinte darf erst beim Druck eingeleitet werden. Zum Start wird deshalb ein zweikomponentiges System aus einem Initiator und einem Aktivator benötigt. Von diesen beiden Komponenten werden eine der Tinte und die andere dem Pulver beigegeben. Dann beginnt die Polymerisation genau im Moment des Auftropfens der Tinte. Im Idealfall startet die Polymerisation erst nach dem Druck, dann wird die Gefahr von Verzug minimiert.
- Das Tinten und Pulverpolymer müssen so verträglich sein, dass es zu keiner makroskopischen Phasentrennung kommt. Im Idealfall mischen sich beide miteinander homogen. Dann können transluzente Körper hoher Festigkeit entstehen.

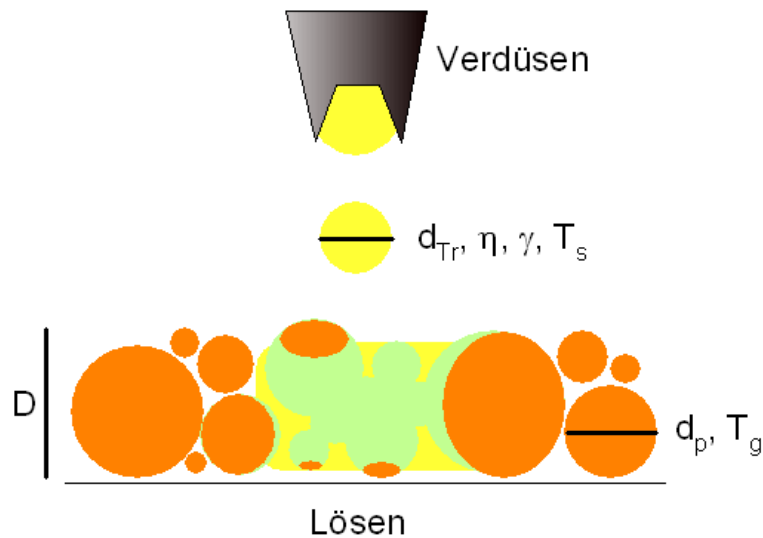


Abb. 1.22. Wichtige Parameter beim 3D-Druck nach Strategie D: Tintentropfen (gelb) werden auf die Pulverkörner (orange) dosiert und lösen diese rasch auf (grün).

In dieser Arbeit wurde die Druckstrategie D in allen Details untersucht. Neue, schnell lösliche Pulvertypen wurden synthetisiert und mit verschiedenen Tinten auf Eignung für den 3D-Druck geprüft. Vielversprechende Formulierungen wurden dem Drucktest unterzogen. Abb. 1.23 gibt einen Überblick über die neuen Pulvertypen.

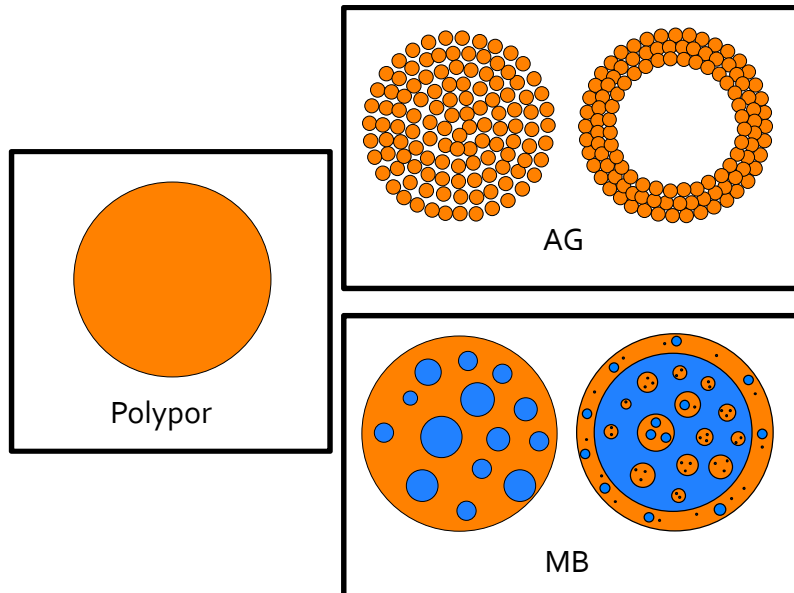


Abb. 1.23. Referenzpulver und neuartige Pulvertypen.

Das monolithische Referenzpulver Polypor wurde mit Suspensionspolymerisation nachgestellt, dann wurden die neuen Pulvertypen entwickelt. Deren Körner wiesen immer eine innere Struktur auf: Die Körner der Aggregatpulver (AG) waren aus submikroskopisch kleinen Primärkörnern aufgebaut. Sie konnten vollständig gefüllt oder

im Kern hohl sein. Die Körner der Mikroblendpulver (MB) enthielten ein weiches Polymer, das in unterschiedlichen Morphologien im Korn verteilt war.

Die verschiedenen Pulvertypen werden in den Kapiteln 5-9 detailliert vorgestellt. Geeignete Tinten werden in Kap. 3.1 beschrieben, ihre Polymerisation in Kap. 4.

2 3D-Druckstand

Für die Druckversuche dieser Arbeit wurde ein VX-Teststand der Firma Voxeljet verwendet. Zunächst wird der Aufbau des Druckers beschrieben und dann der Ablauf eines Druckversuches mit dem Polypor-Pulver nach der Strategie des porösen Drucks.

2.1 Aufbau und Funktion des Druckstandes

Die Komponenten des Druckstandes sind aus Abb. 2.1 ersichtlich. Der Pulvervorrat wird im Trichterturm vorgelegt. Als Tintenreservoir dient eine Spritze, die die Tinte durch einen Schlauch an den Druckkopf weitergibt.

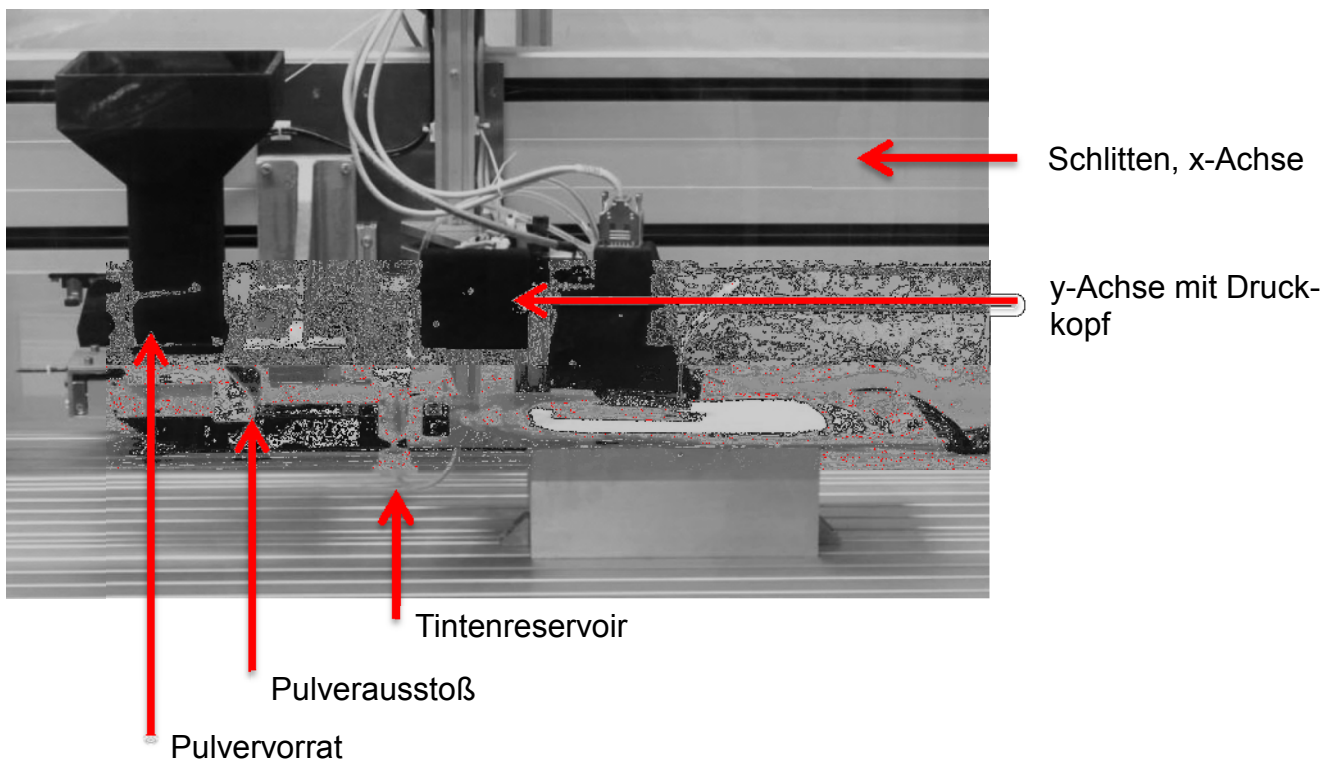
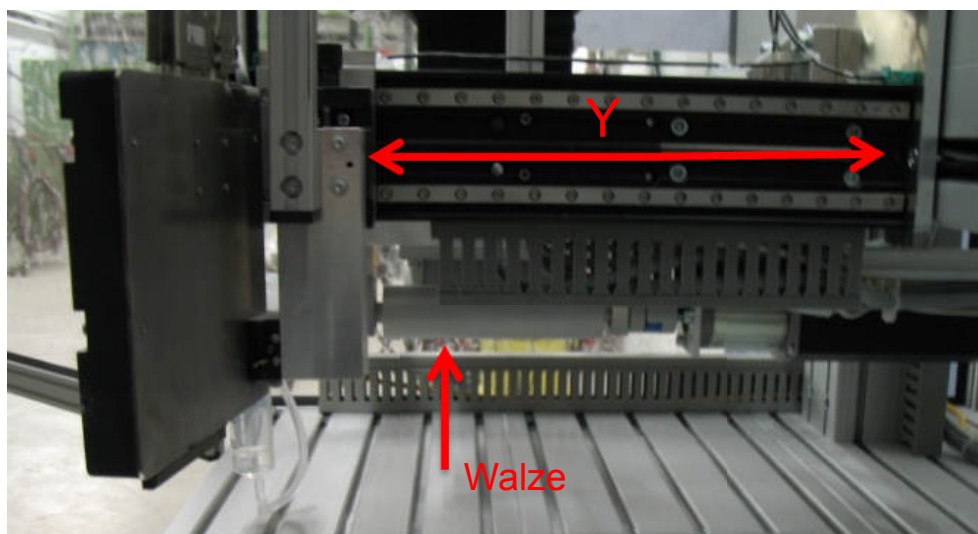


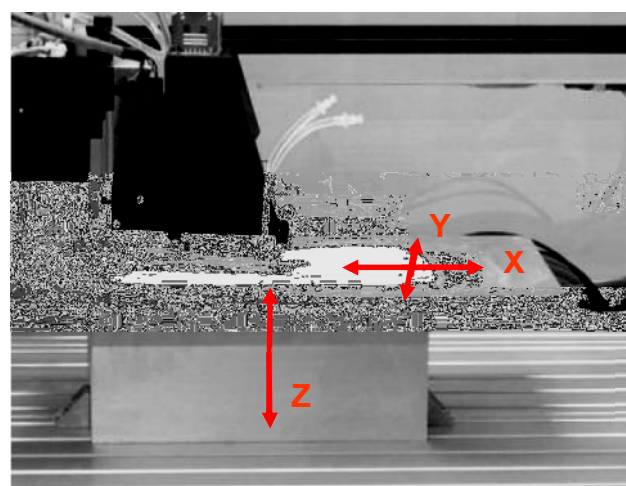
Abb. 2.1. Aufbau des VX-Teststandes.

Der Druckkopf wird entlang der y-Achse (Abb. 2.2a) computergesteuert von vorn nach hinten verfahren. Der Schlitten bewegt sich von links nach rechts längs der x-Achse. Daran aufgehängt ist die Gesamtkonstruktion aus Pulvervorrat, Tintenreservoir und Druckkopf. Abbildung 2.2b veranschaulicht die Orientierung der Druckdimensionen. Die Bauplattform, mit aufgetragener Pulverschicht gezeigt, senkt sich beim Druck entlang der z-Achse sukzessiv um jeweils eine Schichthöhe D ab. Die bedruckbare Fläche ist mit 10×10 cm bewusst klein gewählt, damit schon mit Pulvermengen ab 150 g Drucktests durchgeführt werden können. Die z-Achse lässt sich bis zu 10 cm absenken, das maximale Bauvolumen beträgt daher 1 L.



a

Abb. 2.2.
VX-Teststand:
(a) Seitenansicht der y-Achse und Walze
(b) Bauplattform mit Druckdimensionen.



b

Die Pulverschichten werden automatisiert aufgetragen, indem der Pulvertrichter auf die rechte Seite der Bauplattform verfährt und dort Pulver ausstößt. Eine gegenläufig rotierende Walze (Abb. 2.2a) verteilt den entstandenen Pulverberg zu einer Schicht konstanter Höhe.

Das Druckmodul (Spectra SL-128 AA, Abb. 2.3) besteht aus 128 einzelnen, hintereinander angeordneten Düsen, mit einem Durchmesser der Düsenapertur von $50\text{ }\mu\text{m}$. Der Abstand zwischen zwei Düsen beträgt $500\text{ }\mu\text{m}$. Das Modul ist, bezogen auf die x-Achse, um neun Grad in y-Richtung geneigt, woraus sich eine y-Auflösung (dy) von $79\text{ }\mu\text{m}$ ableitet.

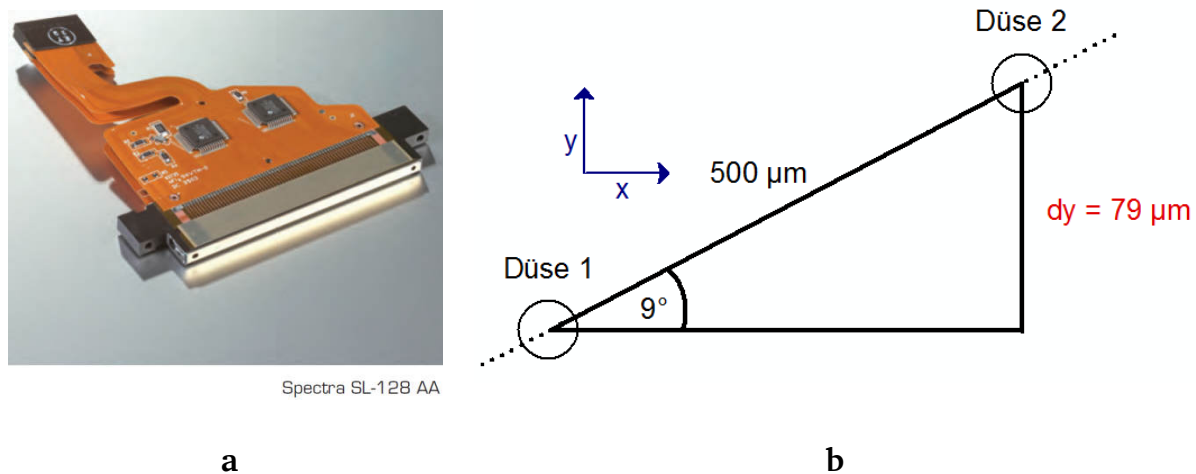


Abb. 2.3. (a) Düsenmodul, (b) Anordnung der Düsen beim Druck.
(Entnommen aus: Datenblatt Spectra SL-128 AA^[79])

Die Tinte wird während des Verfahrens des Druckkopfs entlang der x-Achse dosiert. Der Abstand zweier Düsen in y-Richtung ist mit $dy = 79\text{ }\mu\text{m}$ konstant. Die 128 Düsen drucken einen 10.1 mm breiten Streifen (Abb. 2.4) des aktuellen Querschnitts. Danach wird der Druckkopf längs der y-Achse verfahren und der nächste Streifen gedruckt. Der Druck einer Schicht dauert 1-2 min.

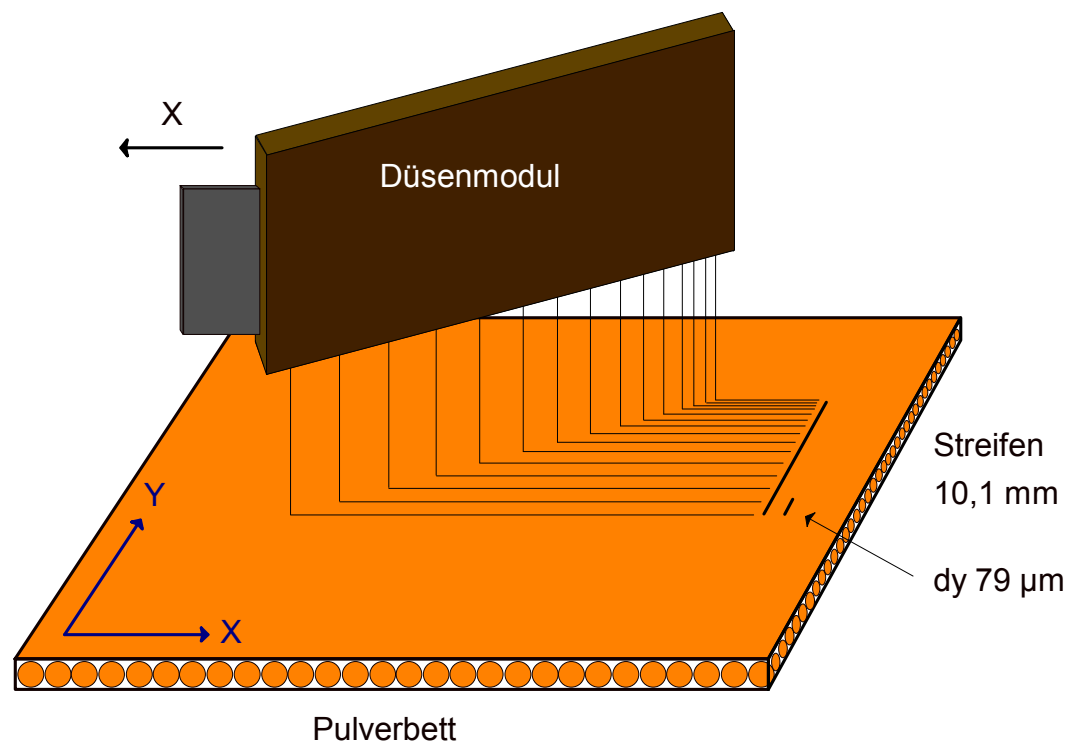


Abb. 2.4. Druckstreifen im Pulverbett.

Der Abstand zweier Tintentropfen in x-Richtung (dx) ist der wichtigste Parameter beim Druck. Er bestimmt, wie viel Tinte ins Pulverbett dosiert wird. Bei gegebener Druckfrequenz f_d wird dx durch die Verfahrensgeschwindigkeit in x-Richtung (v_x) eingestellt.

$$v_x = f_d \times dx \quad (2-1)$$

2.2 Poröser Druck als Referenz

Der poröse Druck mit Lösemitteltinten (Abb. 1.18) ist das Referenzverfahren dieser Arbeit. Druckkörper aus neuartigen Polymeren wurden immer dem Vergleich mit ihren porös gedruckten Pendants unterworfen.

2.2.1 Bestimmung der Druckparameter

Das Referenzpulver Polypor wurde mit einem Lösemittelgemisch aus Hexanol und Hexylacetat bedruckt. Wichtige Materialdaten sind:

- Die Dichte des Lösemittels ρ_{fl}
- Die Dichte des PMMA ρ_{PMMA}
- Die Schüttdichte des Pulvers ρ_p

Bei bekannter Polymermasse m_p und bekanntem Volumen der Schüttung $V_{Schütt}$ ergibt sich die Schüttdichte nach

$$\rho_P = \frac{m_P}{V_{Schütt}} = \rho_{PMMA} \frac{V_P}{V_{Schütt}} \quad (2-2)$$

und daraus die Porosität φ_p der Schüttung:

$$\varphi_P = \frac{V_{Luft}}{V} = 1 - \frac{\rho_P}{\rho_{PMMA}} \quad (2-3)$$

Die Schüttdichte wird vom Hersteller mit $\rho_p = 670 \text{ kg/m}^3$ angegeben. Das Pulverbett besteht demnach zu 44 vol% aus Poren.

Vor jedem Druck wurde der Druckkopf ausgelitert, indem 10000×128 Tropfen in eine Schale dosiert und gewogen wurden. Daraus wurde die Masse eines Tropfens und über die Fluidichte ρ_{fl} dessen Volumen berechnet.

Abbildung 2.5 stellt die Berechnungssoftware vor. Die Tropfenmasse und die Polymerdaten sind bereits eingetragen. Die Auflösung dy und die von Hersteller empfohlene Schichtdicke dz = D = 150 µm sind vorgegeben.

Abb. 2.5. Berechnung des Druckprozesses: Materialdaten und Vorgaben (grün), Parameter (rot), Ergebnisse (blau).

Wichtigstes Kennzeichen jeden Druckprozesses ist der angestrebte Füllgrad F, der angibt, welcher Anteil des Porenvolumens im Pulverbett mit der Tinte gefüllt wird:

$$F = \frac{V_{Tinte}}{V_{Pore}} \quad (2-4)$$

mit V_{Pore} , dem Porenvolumen im Pulver und V_{Tinte} , dem Produkt aus dem Volumen eines Tintentropfens und der Anzahl der Tropfen, die in das Volumenelement dosiert werden. Diese Zahl wird durch die x-Auflösung (dx) variiert, so wird der Füllgrad eingestellt. Beim Maximum $F = 1$ (= 100 %) sollten keine Poren im Formkörper zurückbleiben.

Das Kennzeichen des porösen Drucks ist die geringe Tintenmenge, die einem Füllgrad $F < 25$ % entspricht. Nur alle 65 µm (dx) wird ein Tintentropfen dosiert.

2.2.2 Vorbereitung der Quelldaten

Der verwendete Teststand war einfacher aufgebaut als kommerzielle Maschinen. Er las als Quelldaten keine 3D-Modelle ein, sondern Bilddateien (.bmp oder .png), die jeweils einen Querschnitt des Körpers wiedergaben. Das Beispiel in Abb. 2.6 zeigt drei hintereinander liegende Prüfstäbe für die Zugdehnungsprüfung, die zusammen gedruckt wurden.

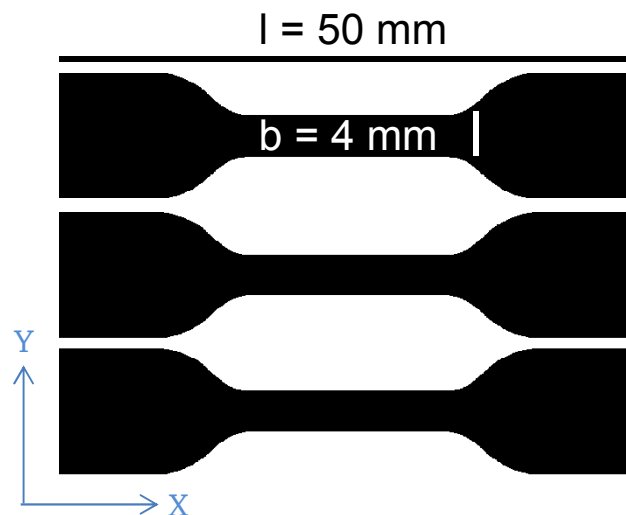


Abb. 2.6. Querschnitt dreier Prüfstäbe.

Auf die schwarzen Flächen wird beim Druck Tinte dosiert, wogegen die weißen Flächen ausgelassen werden. Für die korrekte Größe der Druckkörper wird die Bilddatei entsprechend formatiert. Die Länge der Stäbe von 50 mm muss bei einer x-Auflösung (dx) von $65 \mu\text{m}$ durch 769 Pixel dargestellt werden, die Stegbreite von 4 mm mit $dy = 79 \mu\text{m}$ durch 51 Pixel.

Beim Druck von Prüfstäben gleichen sich die einzelnen Querschnitte, es wird nur eine Bilddatei benötigt. Die Schichtanzahl und die Bilddatei der jeweiligen Schicht wurden in einer Steuerungsdatei (.csv, Abb. 2.7) zusammengefasst. Durch das Düsenoffset werden die Linien des Querschnitts mit stets unterschiedlichen Düsen gedruckt. Dies ist dann relevant, wenn eine Düse während des Drucks versagt. Anhand der Steuerungsdatei läuft der Druckprozess dann automatisiert ab.

Die Prüfstäbe bestanden am Ende aus 14 Schichten. Mit $dz = 150 \mu\text{m}$ bedeutet dies eine ideale Gesamthöhe von 2.1 mm.

Anzahl	Bitmap	Offset	SchichtNummer	SchichtHoehe
1	Prüfknochen_klein.bmp	0	1	0,15
1	Prüfknochen_klein.bmp	71	2	0,3
1	Prüfknochen_klein.bmp	14	3	0,45
1	Prüfknochen_klein.bmp	85	4	0,6
1	Prüfknochen_klein.bmp	28	5	0,75
1	Prüfknochen_klein.bmp	99	6	0,9
1	Prüfknochen_klein.bmp	42	7	1,05
1	Prüfknochen_klein.bmp	113	8	1,2
1	Prüfknochen_klein.bmp	56	9	1,35
1	Prüfknochen_klein.bmp	127	10	1,5
1	Prüfknochen_klein.bmp	70	11	1,65
1	Prüfknochen_klein.bmp	13	12	1,8
1	Prüfknochen_klein.bmp	84	13	1,95
1	Prüfknochen_klein.bmp	27	14	2,1

Abb. 2.7. Aufbau der Steuerungsdatei, Schichtanzahl und Gesamthöhe (blau).

2.2.3 Poröse Druckkörper

Nach dem Druck verweilten die Formkörper 12 h im Pulverbett, wobei die Pulverkörner miteinander versinterten und die Tinte zum Teil verdunstete. Danach hatten die Körper eine ausreichende Grundfestigkeit, konnten isoliert und im Trockenschrank vom Lösemittel befreit werden.

Ein fertiger Prüfstab aus dem porösen Druck wird in Abb. 2.8 gezeigt. Er ist formtreu und scharfkantig, aber opak, was auf eine hohe Porosität schließen lässt. Beim Versintern der Pulverkörner schrumpfte der Körper leicht, zeigte aber keinen Verzug.

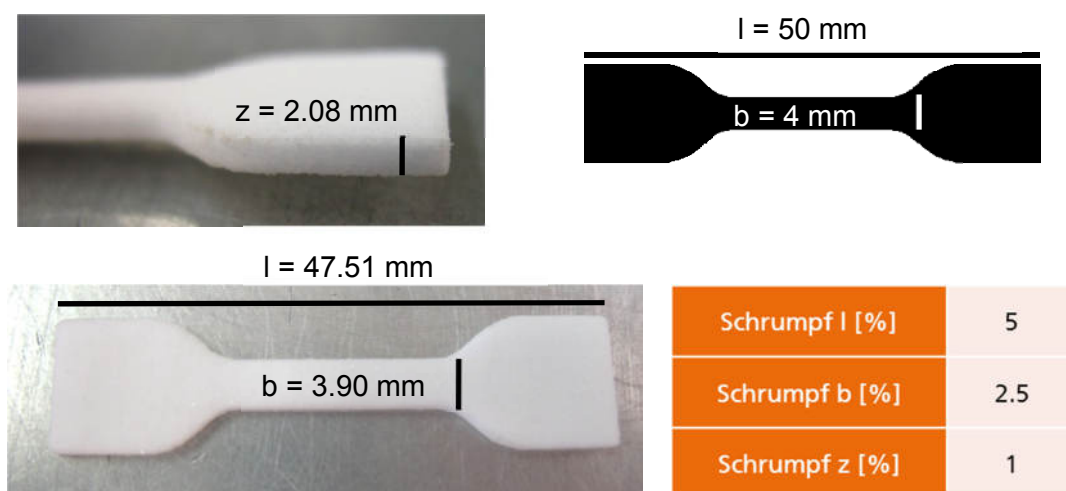


Abb. 2.8. Porös gedruckter Prüfstab: ideale und reale Dimensionen, Schrumpfung.

Die REM-Aufnahmen in Abb. 2.9 eines Querschnitts durch den Steg beweisen die hohe Porosität. Die Pulverkörner sind noch in ihrer ursprünglichen Form vorhanden und lediglich punktuell versintert, ähnlich wie beim kommerziell hergestellten Produkt aus Abb. 1.19.

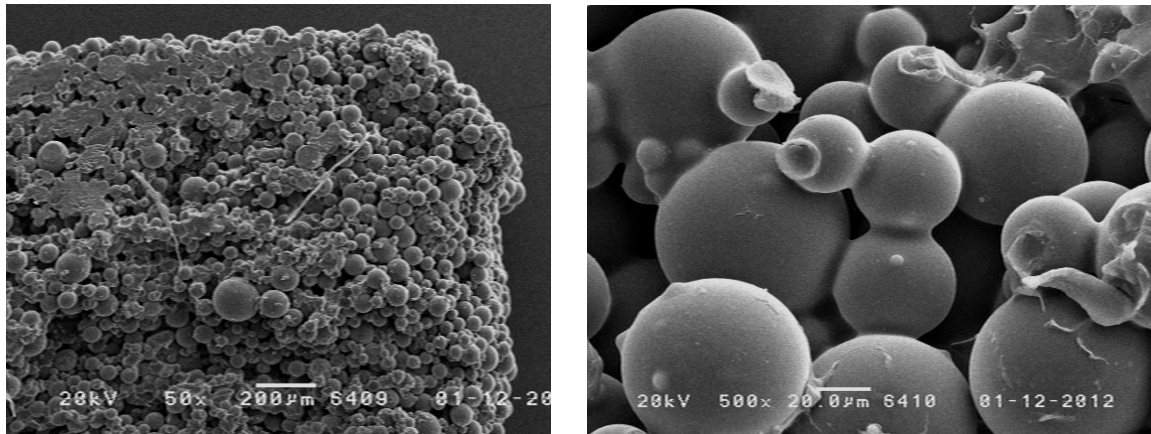


Abb. 2.9. REM: Querschnitt durch den porösen Druckkörper mit Vergrößerung.

Die mechanischen Eigenschaften dieses Testkörpers wurden an der Prüfmaschine Zwicki-Line Z2.5 (Zwick) gemessen. Wichtige Kenndaten waren E-Modul, die Zugfestigkeit σ_b und die Bruchdehnung ε_b .

Das Zugdehnungsdiagramm in Abb. 2.10 bestätigt, dass die porösen Körper bereits früh versagen.

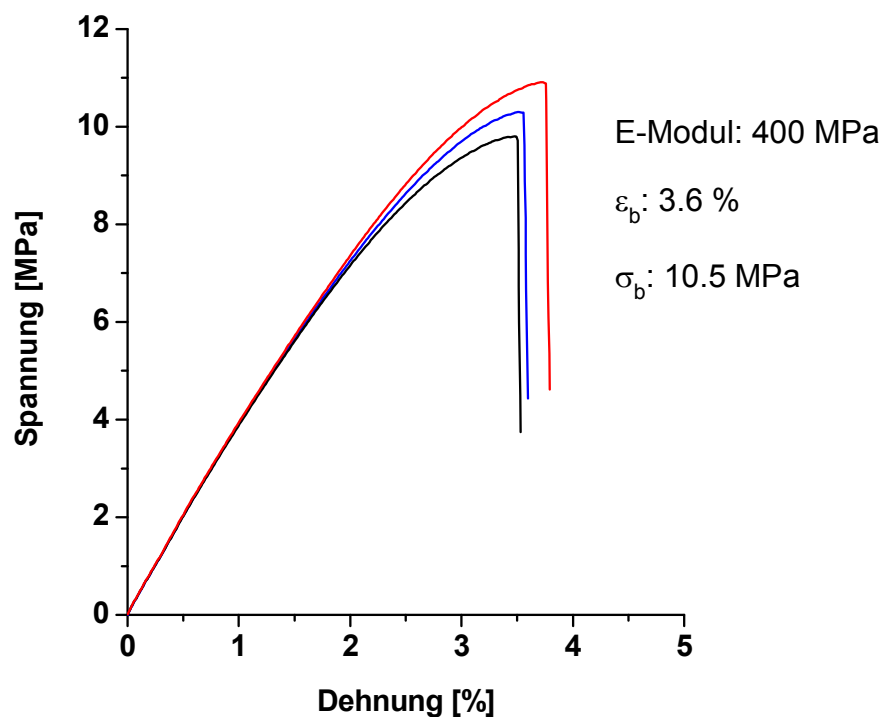


Abb. 2.10. Zug-Dehnungs-Eigenschaften poröser Prüfstäbe.

Um die vom Hersteller angegebene Formtreue von $\pm 100 \mu\text{m}$ zu erreichen, muss noch weniger Tinte ins Pulverbett dosiert werden. Die Bruchdehnung $\varepsilon_b = 1 \%$ ist dann aber sehr gering bei einer Zugfestigkeit von nur $\sigma_b = 4.3 \text{ MPa}$. Spritzgegossenes PMMA ist ähnlich spröd, mit 70 MPa Zugfestigkeit aber deutlich fester. Zur Produktion von Funktionsteilen taugt der poröse Druck somit nicht. Durch Infiltration kann die Festigkeit maximal auf 25 MPa erhöht werden. Dabei verspröden die Formkörper aber noch mehr.^[71]

2.3 Nachteile des Druckstandes

Mit Bitmaps als Quelldaten kann man Querschnitte schnell und einfach zeichnen. Das Auslitern, die Berechnung der Druckparameter und das Formatieren der Bilder sind hingegen manuelle und zeitaufwändige Schritte. Dieser Aufwand erhöht sich enorm, wenn Druckkörper aus vielen und dabei verschiedenen Querschnitten bestehen. Das Modell eines Steinbocks in Abb. 2.11 wurde zum Beispiel aus > 500 unterschiedlichen Querschnitten gedruckt. Der Einsatz des VX-Teststandes muss somit vorwiegend auf simple Körper beschränkt bleiben.

Abb. 2.11.
Porös gedrucktes Modell eines Steinbocks.



Kommerzielle 3D-Drucker arbeiten mit über 2000 Einzeldüsen und erreichen damit kürzere Bauzeiten. Zudem kann die y-Auflösung feiner gewählt werden. Mit Vibrationsseinheiten werden dichtere Packungen des Pulvers erreicht, die die Tinte besser zurückhalten. Diese Faktoren erlauben eine erhöhte Formtreue.

3 Komponenten des kompakten 3D-Drucks

In Abb. 3.1 wird die kompakte Druckstrategie D aus Abb.1.20 nochmals aufgenommen. Der wichtigste Unterschied zum porösen Druck ist die hohe Tintenmenge. Die Poren des Pulverbetts sollen möglichst vollständig gefüllt werden. Das Risiko war, dass die viele Tinte zerläuft, anstatt ortsfest zu bleiben.

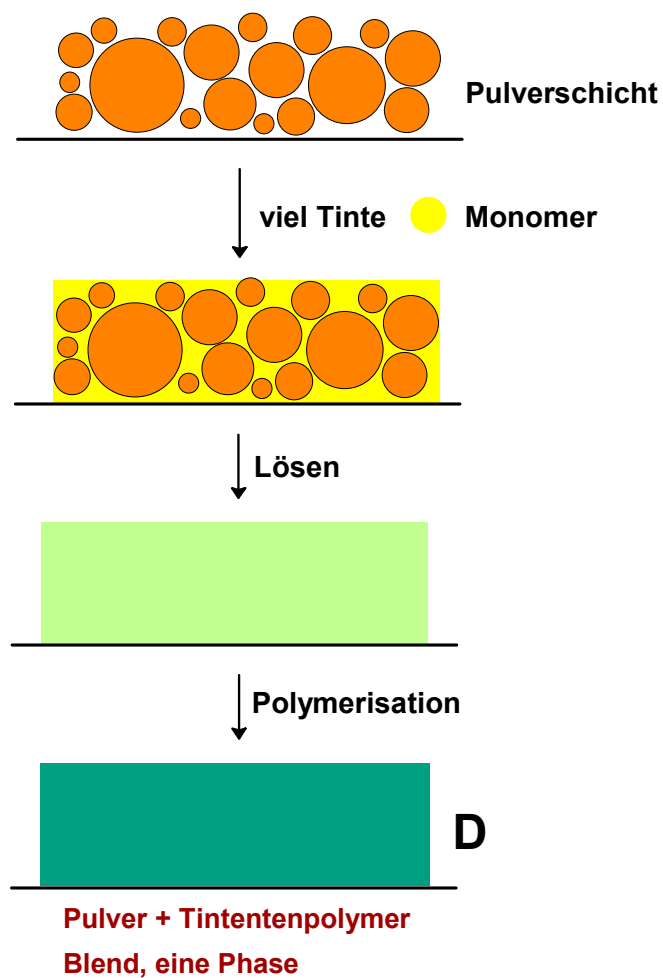


Abb. 3.1. Kompakter Druck nach Strategie D.

Das dies geschieht, wurde augenscheinlich, wenn das Polypor-Pulver mit einem Füllgrad von $F = 80\%$ anstatt 20% bedruckt wurde. Die drei Prüfstäbe in Abb. 3.2 sind so stark ineinander verlaufen, dass die ursprüngliche Form (Abb. 2.6) fast nicht mehr zu erkennen ist. Das schlecht lösliche PMMA-Pulver nahm die Lösemitteltinte nicht schnell genug an und genügt also den Anforderungen des kompakten Drucks nicht.



Abb.3.2. Stark verlaufenes Druckergebnis bei hohem Füllgrad.

Ein weiteres Kennzeichen des kompakten Drucks ist der Einsatz einer reaktiven Monomertinte anstatt einer Lösemitteltinte. Mögliche Rezepturen werden in Kap. 3.1 diskutiert, ihre Polymerisation in Kap. 4. Pulvereigenschaften und neuartige, speziell auf den kompakten Druck angepasste Pulver, werden in Kap. 3.2 vorgestellt.

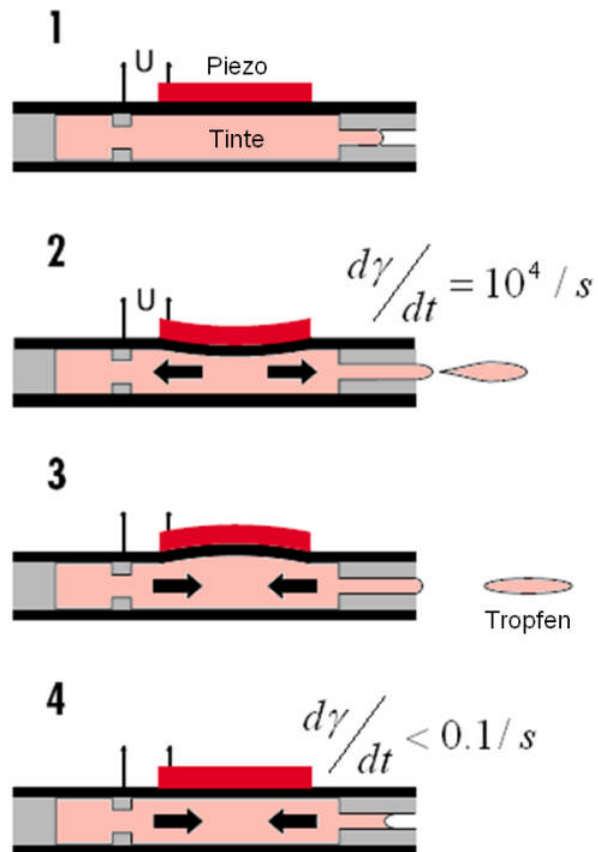
3.1 Monomertinten

Die Druckstrategie D führt nach der Polymerisation zu Körpern aus einem Blend des Pulver- und des Tintenpolymers. Besteht das Pulver aus PMMA, so wird mit Methylmethacrylat (MMA) als Tinte zweifellos die beste Kompatibilität erreicht. Andere Monomere und verschiedene Mischttinten wurden aber ebenfalls getestet. Wichtigstes Kriterium war stets die Verdüsbarkeit durch das Druckmodul.

3.1.1 Verdüsbarkeit

Beim Druck wird die Tinte nach dem Prinzip „Drop on demand“ dosiert. Der Druckkopf fährt das Druckbild ab und dosiert dort einen Tintentropfen, wo es das Druckbild erfordert. Dies geschieht in jeder einzelnen Düse durch ein Piezoelement, dessen Arbeitsweise aus Abb. 3.3 hervorgeht. Zunächst kontrahiert das Piezoelement wegen der angelegten Spannung und die Tinte wird unter hoher Scherrate ausgestoßen. Danach wird ein Unterdruck erzeugt, der die Tinte wieder zurückzieht. Dabei löst sich ein Tropfen ab und die Düse wird aus dem Vorrat neu gefüllt.

Abb. 3.3.
Stadien des Verdüsens:
1 in Ruhe,
2 Tropfenausstoß durch Piezoimpuls mit hoher
Scherrate $d\gamma/dt$,
3 Rückzug der Tinte in der Düse bei kleiner
Scherrate,
4 Rückkehr zu 1.



Die Tropfenanzahl wird über die Frequenz der Spannung eingestellt. Der Tropfendurchmesser ist meist kleiner als die Düsenöffnung. Er wird von Düsenparametern wie der Spannungsamplitude und von Fluideigenschaften beeinflusst. Das verwendete Druckmodul (Abb. 2.3) erzeugt Tropfenvolumen von 65-80 pL.^[79, 80]

Aus den Fluideigenschaften der Tinte lässt sich die dimensionslose Kennzahl Z ableiten,^[81] die die Verdüsbarkeit charakterisiert:

$$Z = \frac{\sqrt{\gamma \times \rho \times a}}{\eta} \geq 1 \quad (3-1)$$

Für sauberen Tropfenausstoß darf die Viskosität η nicht zu groß sein, sonst wird der Piezoimpuls zu stark gedämpft und die Düse mit dem Radius a kann im Schritt 3 nicht schnell genug mit Tinte wiederbefüllt werden. Bei zu geringer Viskosität wird der Piezoimpuls gar nicht gedämpft und die Tropfen reißen mit zu hoher Energie ab und bilden Satellitentropfen. Die Oberflächenflächenspannung γ muss so hoch sein, dass die Tinte im Ruhezustand ohne Auslaufen in der Düse gehalten wird.^[82, 83] Optimal verdüsbare sind Tinten mit $1 < Z < 10$.^[84, 85] Liegt der Siedepunkt T_s der Tinte aber unter 100°C, bilden sich unter den hohen Scherkräften Gasblasen in der Düse. Zudem verdunstet die Tinte dann schon vor der Polymerisation aus dem Pulverbett.

3.1.2 Reine Monomertinten

Die physikalischen Parameter der getesteten Tinten sind in Tab. 3.1 zusammengefasst.

Tab. 3.1. Physikalische Daten verschiedener Monomere bei Raumtemperatur.

	γ [mN/m]	T_s [°C]	η [mPas]	ρ [g/cm³]	Z
MMA	28	101	0.47	0.94	55
BzMA	39	231	2.4	1.04	13
HEMA	56	250	5	1.07	8
MeSt	34	170	0.76	0.91	37
St	31	145	0.7	0.91	38

Das zunächst bevorzugte MMA konnte wegen $Z = 55$ nicht verdüst werden. Seine Viskosität und Oberflächenspannung sind zu klein. Abb. 3.4 demonstriert, wie die Tin-

te unkontrolliert ausläuft und einen Riesentropfen um die Düsenöffnung bildet. Zudem verdunstet MMA zu schnell aus dem Pulverbett.

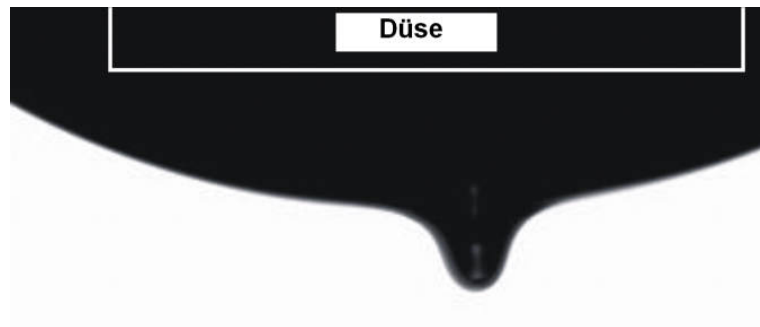


Abb. 3.4. Unkontrolliertes Auslaufen um die Düse.

Styrol (St) und Methylstyrol (MeSt) sind höhersiedend und haften besser an der Düse. Ihre geringe Viskosität verbietet aber die Verwendung im 3D-Druck. Auch bei anderen Methacrylaten wie n-Butylmethacrylat (n-BMA, $\eta = 1.1$ mPas), Isobutylmethacrylat (i-BMA, $\eta = 0.9$ mPas), Cyclohexylmethacrylat (CyMA, $\eta = 1.9$ mPas) und Acrylnitril (ACN, $\eta = 0.3$ mPas) ist die Viskosität prohibitiv.^[86]

Höherviskose und hochsiedende Monomere sind Benzylmethacrylat (BzMA) und insbesondere Hydroxyethylmethacrylat (HEMA). Für HEMA liegt die Kennzahl $Z=8$ im optimalen Bereich $1 < Z < 10$. Beim Auslitern der Tintenmengen vor dem Druckprozess bewies sich die Verdüsbarkeit. Beide Monomere bildeten saubere Tropfen wie in Abb. 3.5 aus.



Abb. 3.5. Kontrollierter Ausstoß eines runden BzMA-Tropfens.

Unterschiede wurden bei den dosierten Tintenmengen deutlich. Die berechneten Tropfenmasse von BzMA lag bei $m_{\text{Tr}} = 61 \text{ ng} \pm 12 \%$. Die Schwankung war viel zu hoch für reproduzierbare Druckversuche. Mit einer Tropfenmasse von $57 \text{ ng} \pm 0.3 \%$ ließ sich das noch viskosere HEMA dagegen stabil verdüsen.

3.1.3 Monomer Mischintinen

In einer begleitenden Arbeit^[77] wurde versucht, MMA durch gezielte Additivierung mit Hilfspolymeren zu verdicken, um es doch noch für den 3D-Druck verfügbar zu machen. Dabei zeigten MMA-Tinten mit 5-15 gew% gelöstem PMMA 8H (Evonik) geeignete Viskositäten von 3-40 mPas. Auch MMA-Tinten mit Polyethylenglykol 750 (PEG750) konnten erfolgreich verdüst werden (Abb. 3.6).

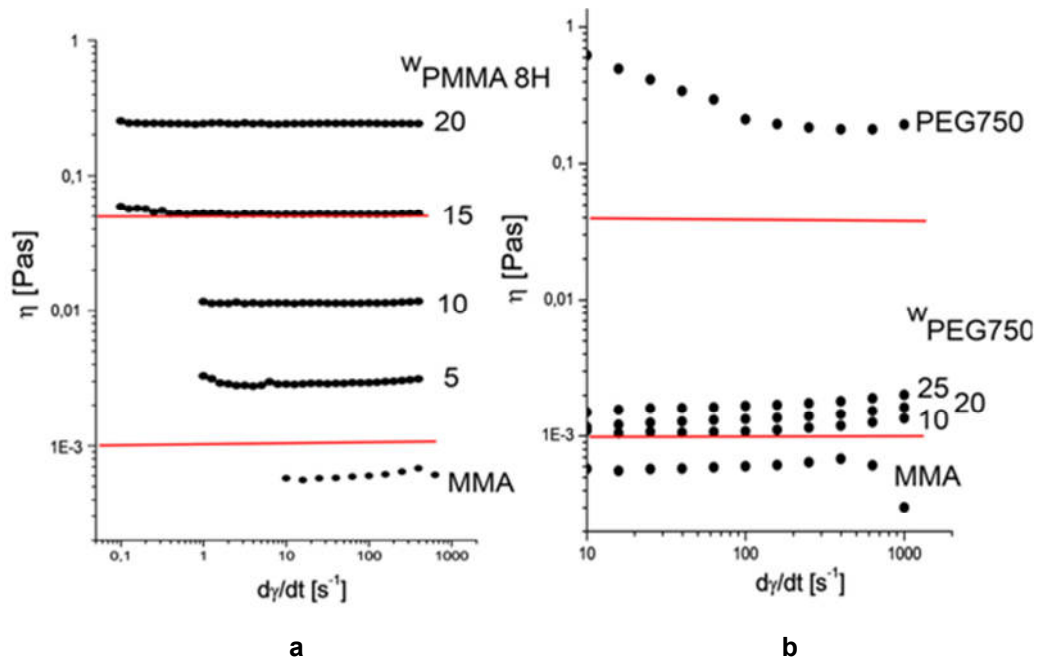


Abb. 3.6. Scherratenabhängige Viskosität von MMA-Tinten mit (a) PMMA 8H, (b) PEG750.
(Entnommen aus: J. Presser, Dissertation (2011) TU Darmstadt^[77])

Wurden submikroskopisch kleine und hochvernetzte PMMA-Partikel aus der Emulsionspolymerisation in das MMA dispergiert, ohne sie aufzulösen, war ebenfalls ein Viskositätsanstieg zu beobachten. Beim Verdüsen bildeten sich zumeist saubere Tropfen wie der in Abb. 3.5. Bei hochgefüllten Lösungen oder Dispersionen zeigte sich jedoch ein besonderer Effekt^[87]: Die Tropfen rissen nicht mehr ab, sondern wurden zu langen Fäden ausgezogen (Abb. 3.7a).

Die Mischintinen mussten leider wegen ihres Verhaltens im Ruhezustand ausgeschlossen werden. Das leicht flüchtige MMA verdunstete allmählich aus der Düse. Die Polymeren blieben zurück und verstopften die Apertur (Abb. 3.7b).^[88] Daher konnte nur

mit reinen Monomertinten gedruckt werden. In dieser Arbeit wurde vornehmlich HEMA als Monomertinte verwendet.

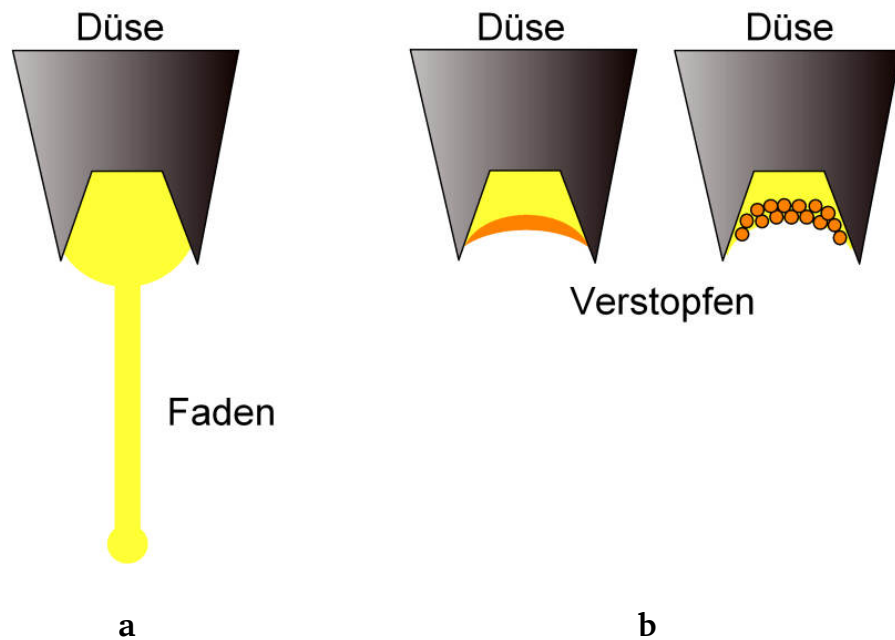


Abb. 3.7. Probleme der Mischtinten: (a) kein Tropfenabriss, (b) Verstopfen.

3.2 Pulver

Das Verhalten unterschiedlicher Pulver beim kompakten Druck ist in Abb. 3.8 detailliert dargestellt. Zunächst wird das Pulver zu einer möglichst homogenen und dicht gepackten Schicht aufgetragen. Wie beim porösen Druck muss es dafür das geeignete Fließverhalten aufweisen. Anschließend wird das Pulverbett mit viel Monomertinte bedruckt. Um für den kompakten Druck zu taugen, muss sich das Pulver rasch in der Tinte lösen, im Idealfall schon vollständig während der Druckdauer jeder Schicht (1-2 min), was beim Polypor-Pulver nicht zutrifft. Es kann auch vorkommen, dass sich das Pulver rasch anlöst, aber nicht ganz auflöst. Dann liegen im fertigen Formkörper Reste der ursprünglichen Pulverkörner eingebettet in einer Polymermatrix vor. In beiden Fällen wird die Tinte durch das gelöste Pulverpolymer stark verdickt und verläuft nicht. Die Polymerpulver werden im Folgenden detaillierter vorgestellt.

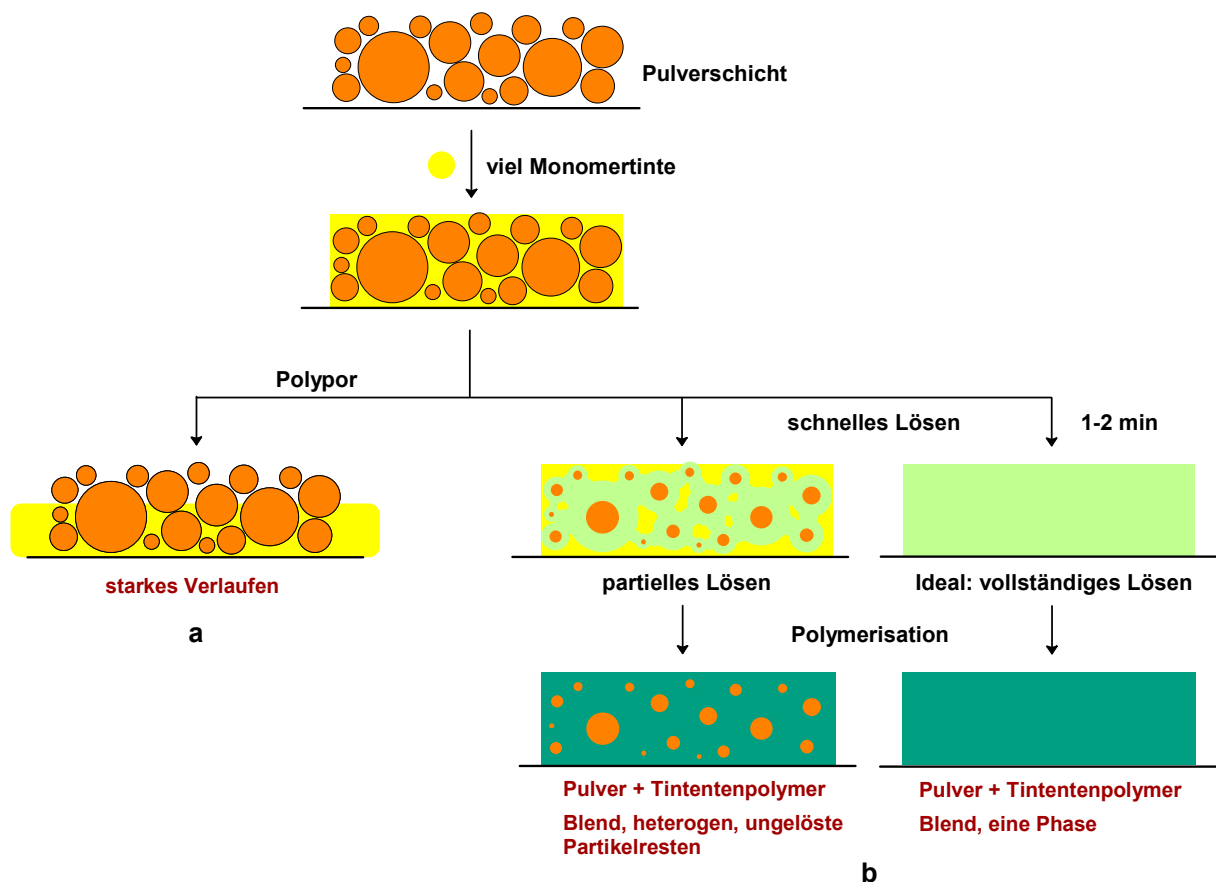


Abb. 3.8. Druck in eine Pulverschicht: (a) langsam lösendes Polypor-Pulver hält die Tinte nicht ortsfest, (b) schnelles Anlösen oder Auflösen des Pulvers und Polymerisation.

3.2.1 Fließverhalten und Pulverschichten

Pulver bestehen immer aus einzelnen Feststoffkörnern, die gar nicht oder nur schwach miteinander verbunden sind. In Wirbelfeldern fliegen sie wie Gase, auf Schrägen fließen sie wie Flüssigkeiten und in Ruhe liegen sie wie Festkörper. Daher wurde ihnen vor einigen Jahren ein eigener Aggregatzustand der *granularen Materie* ^[89-91] zugesprochen. Dieses Verhalten beschreiben allerdings nicht alle Pulver, es ist an bestimmte Parameter gebunden:

- die Form der Körner,
- ihre Größe und deren Uneinheitlichkeit,
- ihre Oberfläche,
- und die Korn-zu-Korn-Wechselwirkungen

Beim Aufbringen einer Pulverschicht auf die Bauplattform kommt vor allem das Fließverhalten der Pulver zum Tragen. Der Prozess ist in Abb. 3.9 skizziert. Eine Rakel, also eine Walze mit einem definierten Schlitz, überfährt das Pulverbett, das Pulver fließt durch den Schlitz und bleibt als ebene Schicht liegen. Bei optimaler Fließfähigkeit (Abb. 3.9a) gleiten die Pulverkörner gut voneinander ab.

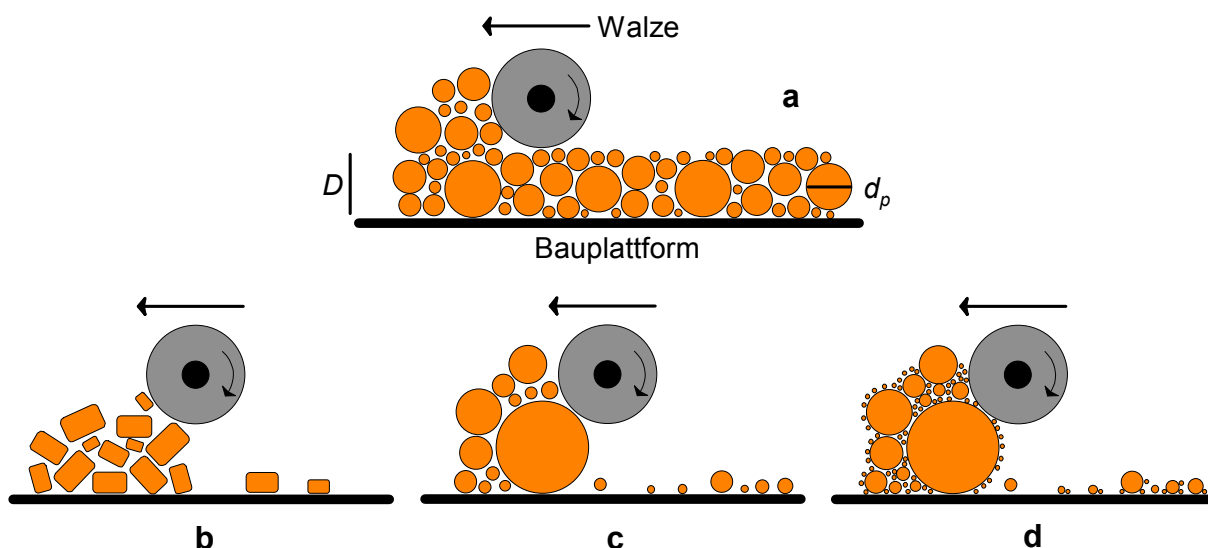


Abb. 3.9. Aufrakeln einer Pulverschicht: (a) optimales Fließen, eingeschränktes Fließen durch (b) unrunde, (c) zu große oder (d) zu kleine Pulverkörner.

Pulver können aus irregulären oder gerundeten Körnern bestehen. In Abb. 3.10 werden als Beispiele Schotter und Kies gezeigt. Geeignete Pulver müssen unbedingt gerundet sein. Irreguläre Körner verzahnen miteinander, weshalb die Walze einen Pulverberg vor sich herschiebt (Abb. 3.9b). Am besten für den 3D-Druck sind kugelrunde Perlen mit einer glatten Oberfläche.



a

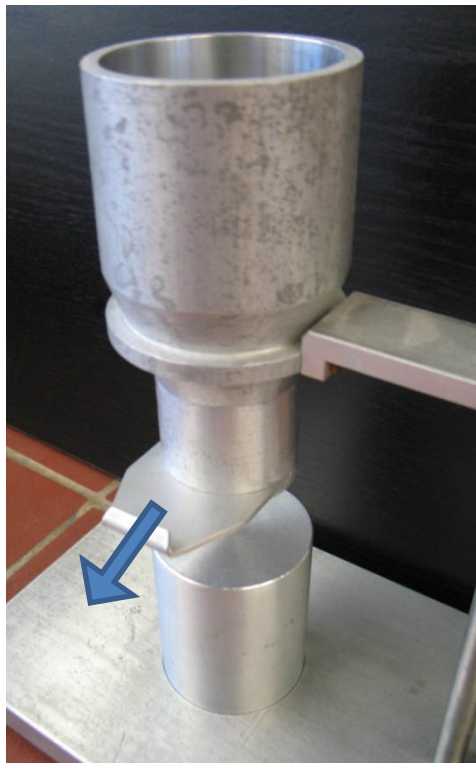


b

Abb. 3.10. Körner von (a) Schotter und (b) Kies.
(Bilder entnommen aus: <http://www.wordtmann.com>^[92], <http://de.academic.ru>^[93])

Stark polydisperse Pulver enthalten oft Körner, deren Durchmesser d_p größer ist als die Schichtdicke $D = 150 \mu\text{m}$. Diese Superkörner verklemmen sich beim Aufrakeln und ziehen eine Spurrille ins Pulverbett (Abb. 3.9c). Sie müssen durch einen Siebvor- gang abgetrennt werden.^[94, 95] Zu kleine Pulverkörner ($d_p < 1\mu\text{m}$) verkleben dagegen das Pulver (Abb. 3.9d): Zum einen laden sie sich elektrostatisch auf und zum anderen bilden sich durch die Luftfeuchtigkeit Fluidbrücken zwischen den einzelnen Pulver- körnern aus, deren Zahl durch die Kleinstpartikel stark erhöht wird. Deshalb trocknen solche Pulver schwer.^[96] Korndurchmesser zwischen $5\text{-}150 \mu\text{m}$ sind daher wün- schenswert.

Das Fließverhalten der Pulver kann über Schüttwinkelmessungen^[97, 98] beurteilt wer- den. Ein definiertes Volumen des Pulvers wird in den geschlossenen Trichter der Ap- paratur in Abb. 3.11 gefüllt. Wird der Trichter geöffnet, fließt das Pulver auf die da- runterliegende Plattform. Dort häuft sich ein Berg an, der umso steiler und höher ist, je schlechter das Pulver fließt.



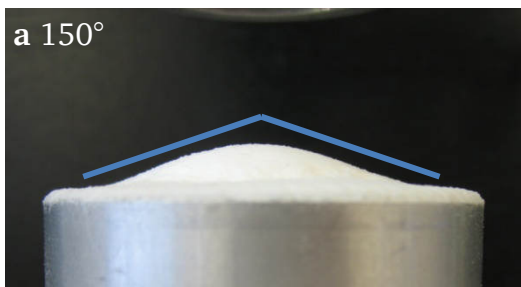
a



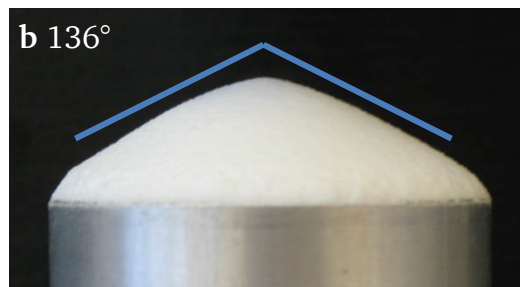
b

Abb. 3.11. Schüttwinkelbestimmung: (a) Versuchssapparatur mit Trichter und Plattform, (b) Plattform mit Pulverberg.

Das Polybor-Pulver floss wie eine Flüssigkeit aus und spreitete stark auf der Plattform. Dies führte zu einer sehr kleinen Häufung (Abb. 3.12a).



a 150°



b 136°



c 118°



d 111°

Abb. 3.12. Schüttwinkel des (a) Polybor-Pulvers und von (b) Zucker, (c) Mehl und (d) Kaffee.

Zucker mit kantigen, aber recht einheitlichen Körnern zeigte sich weniger fließfähig. Der Schüttwinkel wurde kleiner (Abb. 3.12b). Mehl- und Kaffeepulver führten mit ihren feinen, zum Teil faserartigen Körnern zu den kleinsten Schüttwinkeln.

Die Anforderungen an das Fließverhalten werden durch das Polypor-Pulver somit erfüllt. Es lieferte fast immer homogene Pulverschichten. Spurrillen von Superkörnern wie in Abb. 3.13b wurden nur selten beobachtet. Alle neuen Pulver für den kompakten 3D-Druck mussten sich daran messen lassen.

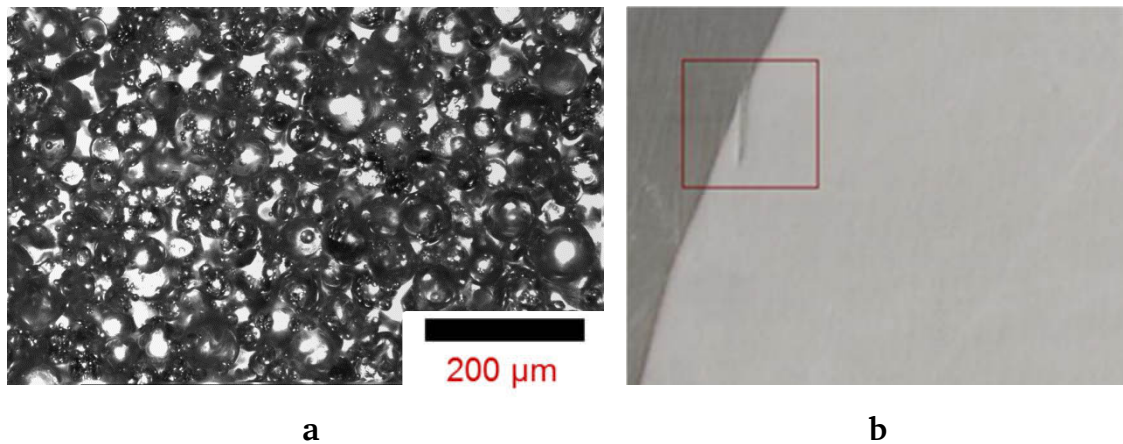


Abb. 3.13. (a) Pulverschicht des Polypor-Pulvers im LM, (b) Spurrille eines Superkorns.

3.2.2 Schüttdichte

Die Schüttdichte ρ_p des Pulvers ist gerade für den kompakten Druck ausschlaggebend. Je dichter die Körner packen, umso geringer ist die Porosität ϕ_p im Pulverbett. Dann wird weniger Tinte benötigt, um einen bestimmten Füllgrad F zu erreichen, was die Gefahr des Verlaufs verringert. Pulver mit guter Fließfähigkeit erzielen meist die besseren Schüttdichten. Entscheidend ist auch die Korngrößenverteilung.

Zum Messen von Schüttdichten wurde mit der Apparatur aus Abb. 3.11 ein Normbecher plan mit dem Pulver gefüllt und gewogen. Aus Gl.2-2 und Gl. 2-3 wurden die Schüttdichte und die Porosität im Pulverbett berechnet. Bei der Messung des Polypor-Pulvers konnte die Herstellerangabe von $\rho_p = 670 \text{ kg/m}^3$ und somit $\phi_p = 44 \text{ vol\%}$ bestätigt werden.



$$\rho_p = \frac{m_p}{V_{\text{Schütt}}} = \rho_{\text{PMMA}} \frac{V_p}{V_{\text{Schütt}}} ; \quad (2-2)$$

$$\phi_p = \frac{V_{\text{Luft}}}{V} = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_{\text{PMMA}}} \quad (2-3)$$

Abb. 3.14. Schüttdichtenbestimmung: Plan gefüllter Normbecher.

Das Pulver im Becher wurde nicht kompaktiert, was zur Bestimmung der sogenannten Klopfdichte geführt hätte. Kommerzielle Drucker mit Vibrationseinheiten können das Pulverbett bis zur Klopfdichte verdichten, für den VX-Teststand hingegen war die Schüttdichte ausschlaggebend.

Die maximale Raumerfüllung einer kubisch dichtesten Packung aus monodispersen Kugeln liegt bei 74 %. Die Raumerfüllung einfacher Pulverschüttungen aus polydispers verteilten Pulverkörnern liegt meistens niedriger. Man kann sich dem Maximalwert aber annähern oder ihn sogar übertreffen, indem man sehr kleine Körner zu-

mischt, die die Zwickel ausfüllen.^[99] Solche bi- oder trimodalen Verteilungen sind schematisch in Abb. 3.15 dargestellt.

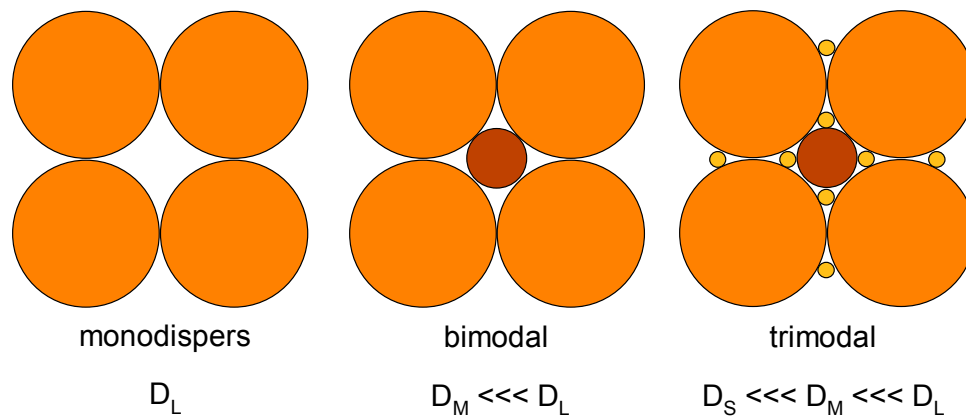


Abb. 3.15. Aufbau einer Pulverlage aus gleich großen Kugeln und aus bimodal und trimodal verteilten Korngrößen.

Die Korngrößenverteilung des Polypor-Pulvers wurde mit LM-Aufnahmen gemessen (Abb. 3.16). Wie auch bei anderen Pulvern aus der Suspensionspolymerisation ist die Verteilung monomodal, dabei aber sehr breit. Die Raumerfüllung liegt bei 56 %. Werden aus dem Pulver scharfe Siebfractionen abgetrennt und gezielt wieder vermischt, könnte die Schüttdichte erhöht werden. Dieser Siebprozess führt jedoch zu hohem Pulverausschuss und sollte deshalb möglichst vermieden werden.

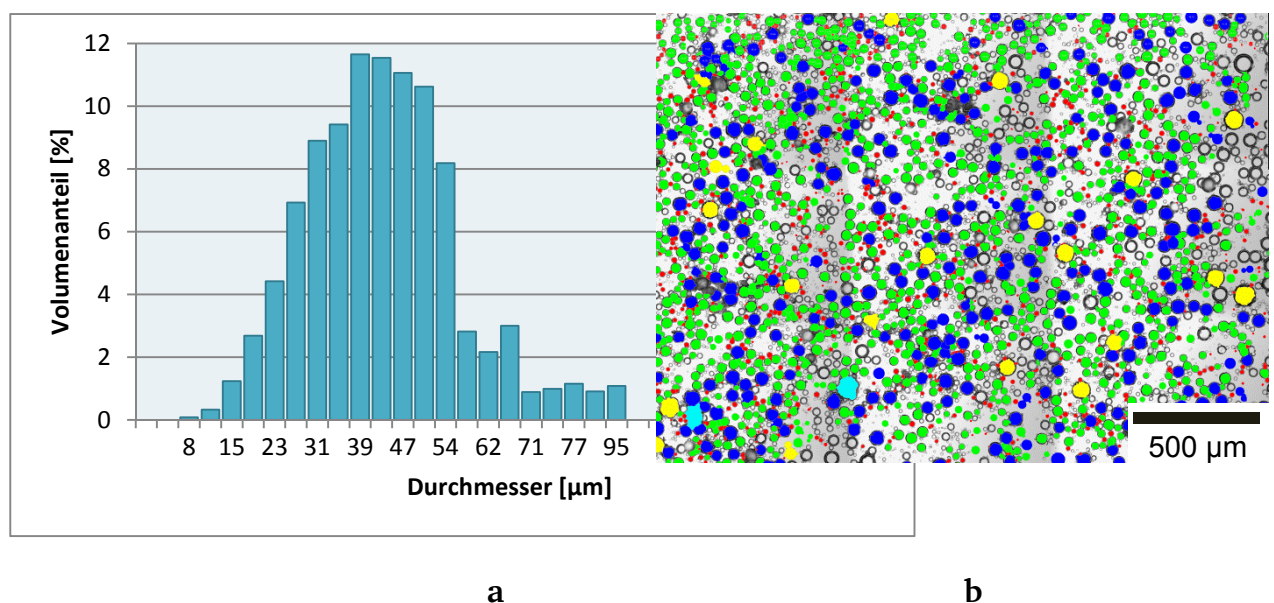


Abb. 3.16. (a) Partikelgrößenverteilung, (b) LM-Aufnahme des Polypor-Pulvers mit größenabhängig eingefärbten Perlen.

Der optimale Korngrößenbereich von 5-150 μm wird beim Polypor-Pulver nicht vollkommen ausgeschöpft. Polydisperse Pulver zeigen bei breiterer Größenverteilung allgemein eine höhere Schüttdichte.^[100] Kleine Körner der Größe 50 μm passen beispielsweise nicht in die Zwickel von 90 μm großen Körnern, können aber die Zwickel zwischen 130 μm großen Körnern füllen. Somit ist ein höherer Anteil an Körnern > 100 μm und auch ein höherer Anteil an Kleinstpartikel < 20 μm wünschenswert. Ein nachträgliches Additivieren mit Kleinstpartikeln ist kritisch, denn für die Partikel eines Additivs gelten dieselben Regeln wie für das Pulver selbst. Abb. 3.17a zeigt eine Suspensionsperle des Polypor-Pulvers nach dem Mischen mit Mikrosilika (Steinwandel GmbH). Die Partikel des Additivs sind mit einem Durchmesser von 300 nm zu klein. Anstatt Hohlräume zu füllen, schlagen sie sich auf die Suspensionsperlen auf und verschlechtern die Fließfähigkeit. Größere PMMA-Partikel aus der Dispersionspolymerisation mit $d = 1.5 \mu\text{m}$ schlagen sich weniger stark auf die Perlen, bilden aber untereinander Aggregate (Abb.3.17b). Bei der Herstellung neuartiger Pulver musste deshalb durch die Synthesebedingungen von vorn herein eine optimale Größenverteilung angestrebt werden.

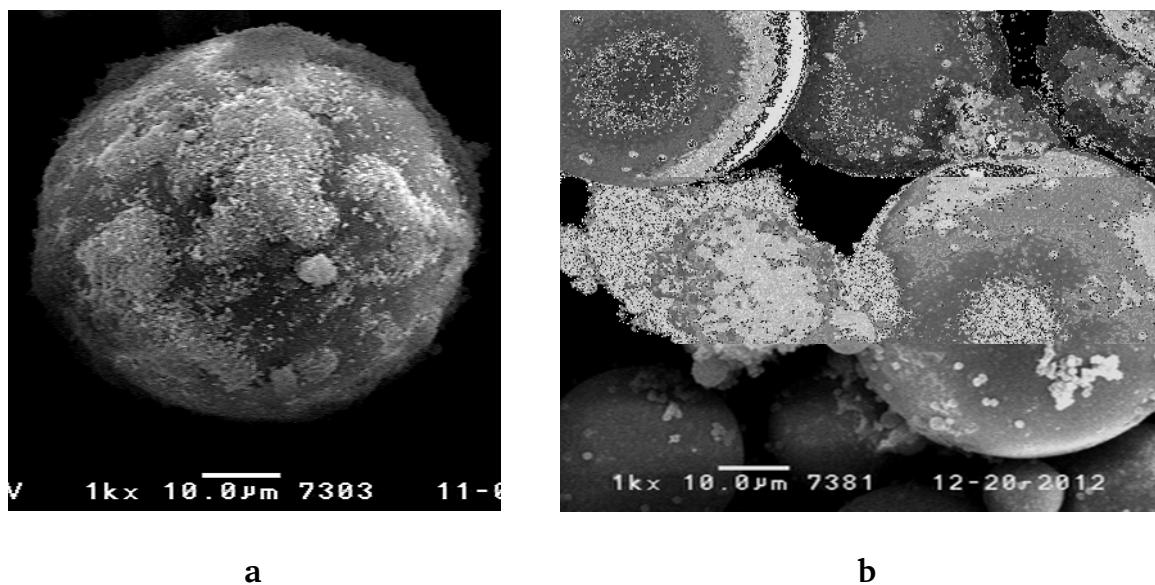


Abb. 3.17. REM Aufnahmen: Suspensionspulver mit (a) aufgeschlagenem Mikrosilika und (b) Aggregaten aus PMMA-Partikeln.

Ein oft verwendetes Hilfsmittel zur Schüttdichtenoptimierung sind Fließmittel wie pyrogene Silika-Nanopartikel (Aerosile, Evonik). Schon geringe Mengen (0.2 gew%) verringern den Reibungswiderstand der Körner und erlauben eine dichtere Packung.^[101]

3.2.3 Löseverhalten

Das Löseverhalten der Pulverkörner ist beim kompakten Druck ausschlaggebend. Die Pulver unterscheiden sich in ihrer Lösezeit und im Mechanismus des Auflöserns.^[102] Prinzipiell sind drei Auflösungsmechanismen bekannt. Das Schema in Abb. 3.18 zeigt eine Lösemittelphase II, die in eine andere Phase I eindringt.

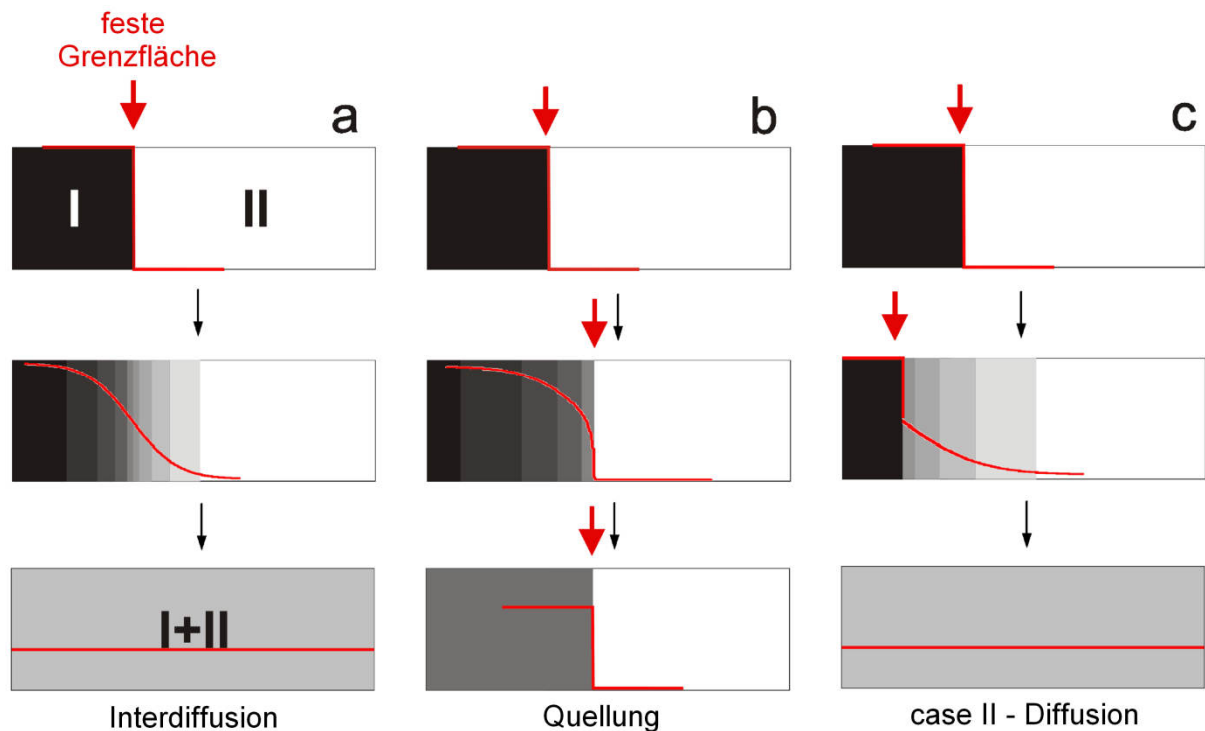


Abb. 3.18. Angriff eines Lösemittels (Phase II) auf eine Phase I, mit Anfangszustand, Zwischen- und Endzustand: (a) Interdiffusion, (b) Quellung, (c) case II-Diffusion.
(Bild entnommen aus: K Utaff, Diplomarbeit (2011) TU Darmstadt^[76])

Ist Phase I ebenfalls eine Flüssigkeit, tritt eine *Interdiffusion* beider Phasen ein (Abb. 3.18a). Die Moleküle bewegen sich frei nach Einstein-Smoluchowski:^[103-106]

$$\langle x^2 \rangle = 2D_{Diff}t \quad (3-2)$$

Der anfangs scharfe Konzentrationsgradient weicht nach dem zweiten Fickschen Gesetz allmählich auf.

$$\frac{dc}{dt} = D_{Diff} \frac{d^2c}{dt^2} \quad (3-3)$$

Sind beide Diffusionskoeffizienten gleich, bildet sich zwischenzeitlich ein symmetrisches Gauß-Profil aus. Am Ende der Interdiffusion liegt ein homogener Lösungszustand der Phasen I und II vor.

Ist Phase I ein vernetztes Elastomer, so dringt das Lösemittel in das Polymer ein, das selbst aber nicht diffundiert (Abb. 3.18b). Bei diesem *Quellvorgang* bleibt die Grenzfläche bestehen, verschiebt sich aber in Richtung der Phase I.

Das umgekehrte Verhalten wird bei kristallinen Feststoffen wie zum Beispiel Kochsalz beobachtet (Abb. 3.18c). Wieder diffundiert nur eine Phase, diesmal aber die Festphase, und zwar in Richtung des Lösemittels. Der Feststoff wird oberflächlich abgetragen und von dort aus ins Lösemittel abtransportiert. Dabei bleibt die scharfe Grenzfläche zu jedem Zeitpunkt erkennbar. Am Ende liegt wiederum ein homogener Lösungszustand vor. Dieser Mechanismus wird als „*case II-Diffusion*“ bezeichnet und ist auch für feste Polymere oberhalb ihrer Glas temperatur zu erwarten.^[107-110]

Die Zeiten bis zum vollständigen Auflösen des Polypor-Pulver wurden unter Rühren im Lösemittelgemisch Hexanol/Hexylacetat, in MMA und in der bevorzugten Drucktinte HEMA gemessen. Wie Abb. 3. 19 zeigt, löste sich das Pulver in MMA erst nach 1 h, für den kompakten Druck also viel zu langsam.

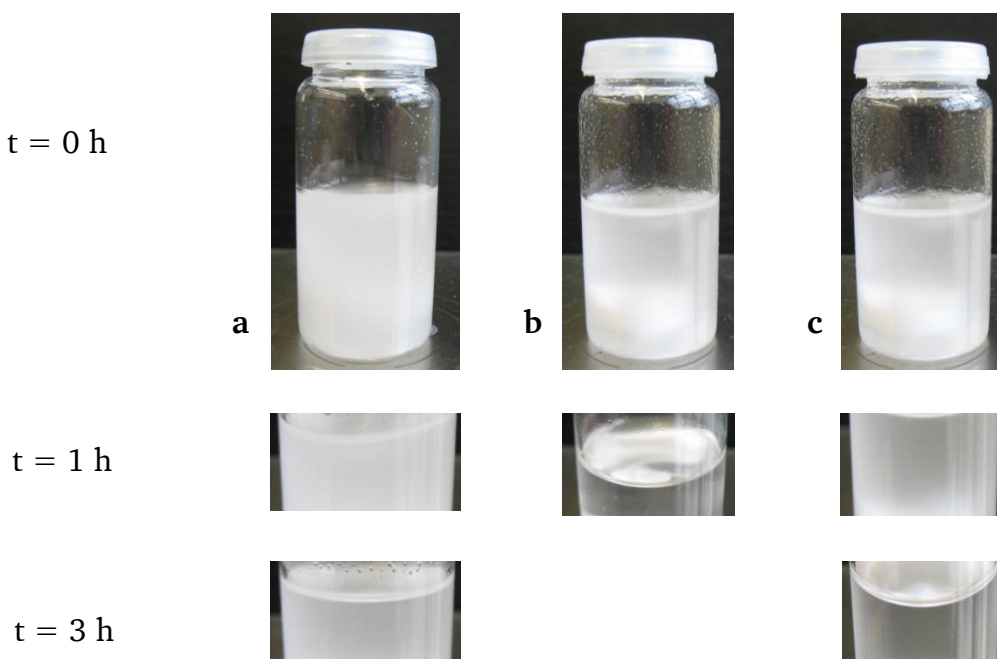


Abb. 3.19. Lösen des Polypor-Pulvers in (a) der Lösemitteltinte, (b) MMA und (c) HEMA.

In HEMA war die Lösezeit mit 3 h noch höher als in MMA, im Lösemittelgemisch Hexanol/Hexylacetat war die Lösezeit sogar nach 6 h noch nicht erreicht. Größere Moleküle und eine höhere Viskosität sind beim Lösen also von Nachteil.^[111, 112]

Das Auflösen einer Polypor-Perle wurde im Lichtmikroskop (Olympus BX50F) unter einem HEMA-Tropfen verfolgt (Abb. 3.20). Die Perle löste sich zeitlinear (Abb. 3.21) nach dem Mechanismus der case-II-Diffusion auf. Wie in Abb. 3.18c war stets eine scharfe Grenzfläche sichtbar. Die Aufnahmen beweisen auch, dass sich die Pulverkörner in den ersten 10 min gar nicht veränderten. Das Pulver nahm die Tinte nicht an.

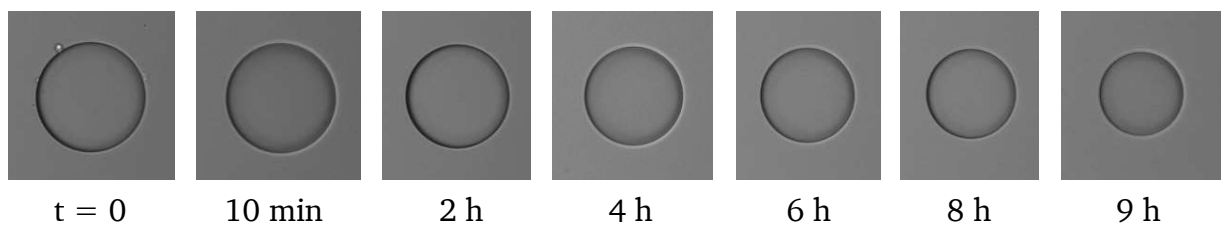


Abb. 3.20. LM: Auflösen einer Polypor-Suspensionsperle unter einem Tropfen HEMA.

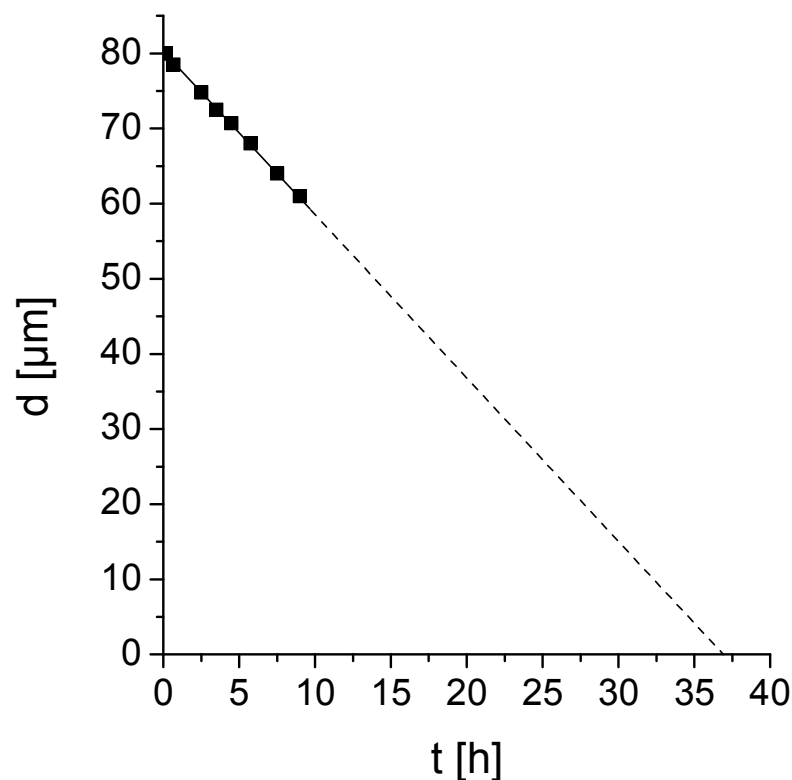


Abb. 3.21. Zeitlicher Verlauf des Auflösenvorgangs einer Polypor-Suspensionsperle in HEMA.

3.2.4 Schnell lösliche Pulvertypen

Wenige Beispiele von schnell löslichen Pulvertypen für den 3D-Druck sind bereits bekannt. So existieren Drucksysteme mit Pulvern aus Zink-Ionomeren^[113], die dann mit wässrigen Tinten aushärten, oder Polyvinylbutyral^[114], das mit einem spröden Epoxidharz polymerisiert wird. Es handelt sich stets um teure Spezialpolymere. Pulver auf der Basis von Acrylat- oder Methacrylatpolymeren sind zweifellos besser für die Kleinserienproduktion geeignet.

Zwei generelle Faktoren verursachen das schlechte Löseverhalten des Polypor-Pulvers. Zum einen sind die Körner monolithisch aufgebaut, deshalb muss die Tinte das Polymer mühsam von außen nach dem case-II-Mechanismus abschälen, zum anderen besteht das Pulver aus festem PMMA mit einer hohen Glastemperatur von 120°C. An diesen Punkten setzen die neuartigen, nicht monolithischen Pulvertypen dieser Arbeit an: Die Aggregatkörner (AG, Abb. 3.22a) sind intern porös. Die Mikroblend-Perlen (MB, Abb. 3.22b) enthalten Domänen einer Elastomerphase mit niedriger Glastemperatur.

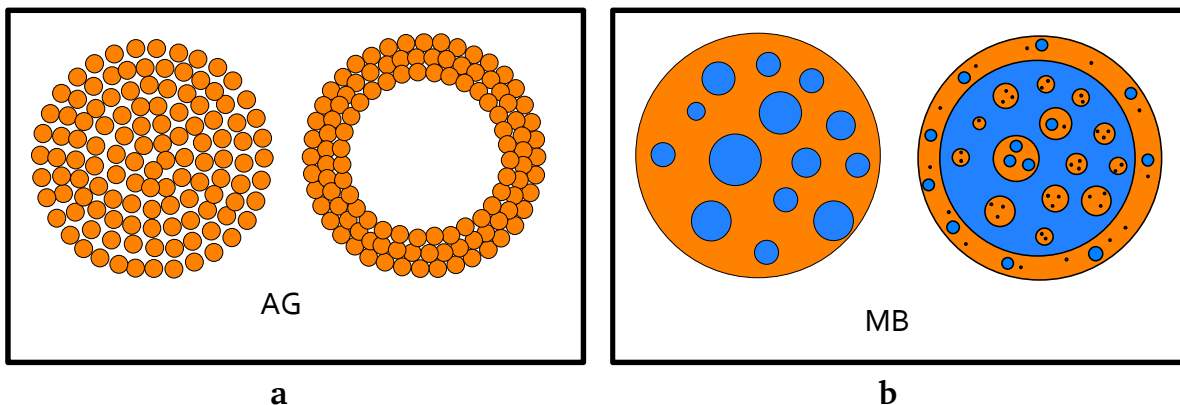


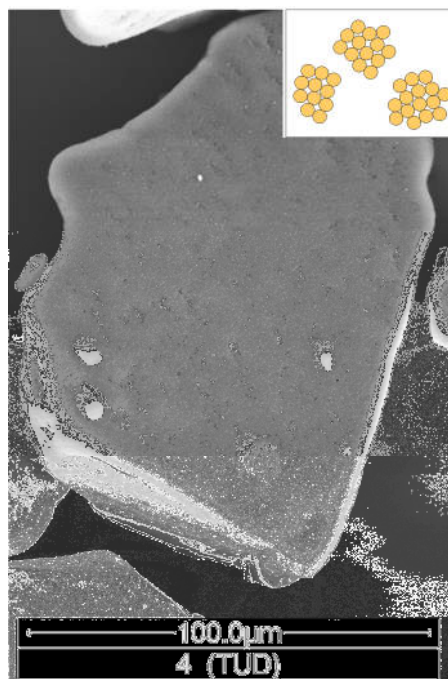
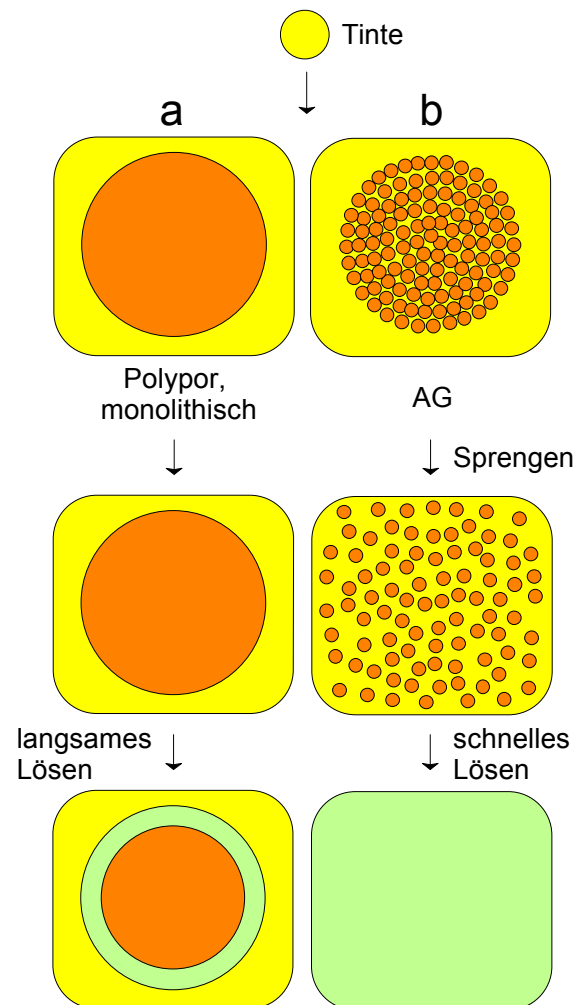
Abb. 3.22. Aufbau neuartiger Pulverkörner: (a) Aggregatkörner, (b) Mikroblend-Perlen.

3.2.4.1 Aggregatkörner (AG)

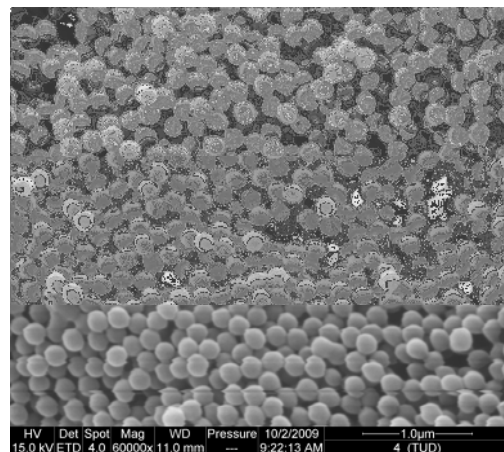
Das Schema in Abb. 3.23 erklärt das Verhalten unterschiedlicher Kornarchitekturen beim Kontakt mit einer Drucktinte. Die monolithische Polypor-Perle wird durch die Tinte erst nur außen benetzt und löst sich dann Schicht für Schicht auf. Das Aggregatkorn AG ist aber aus vielen einzelnen, sehr kleinen PMMA-Partikeln aufgebaut. Im Kontakt mit der Tinte diffundiert diese deshalb schnell ins Innere des Kornes und sprengt es auf. Die kleinen PMMA-Partikel lösen sich danach nach dem gleichen Me-

chanismus wie die Suspensionsperlen, aufgrund der geringen Größe aber deutlich schneller.

Abb. 3. 23.
Pulverkörner im Kontakt mit Tinte:
(a) langsames Lösen monolithischer
Suspensionsperlen,
(b) Sprengen und schnelles Lösen
von Aggregatkörnern.



a



b

Abb. 3.24. REM-Aufnahmen:
(a) Aggregatkorn aus
(b) einzelnen Primärpartikeln.

Die Präparation einer Aggregatstruktur war schon früher gelungen.^[75] Die winzigen, 250 nm großen PMMA-Partikel in Abb. 3.24b stammten aus einem Prozess der Emulsionspolymerisation. Diese *Primärpartikel* aggregierten dann wegen elektrostatischer Aufladung zu großen Körnern. Das Produkt der Aggregatkörner wurde abschließend noch in einem Siebturm fraktioniert, um optimale Korngrößen einzustellen. Wie Abb. 3.24a beweist, hatten die Aggregatkörner keine Kugelform, sondern waren kantig und konnten nicht zu dünnen Schichten aufgerakelt werden (Abb. 3.25). Dies verbat ihren Einsatz im 3D-Druck. Ihr Löseverhalten bestätigte aber den Mechanismus aus Abb. 3.23: Unter einem HEMA-Tropfen wurde die Aggregatstruktur sehr schnell in 5 min regelrecht vollständig aufgesprengt (Abb. 3.26). Nach weiteren 5 min waren auch die kleinen PMMA-Primärpartikel ganz aufgelöst.



Abb. 3.25. Rakelschicht von kantigen Aggregatpulvern mit inhomogener Oberfläche und Spurrillen.

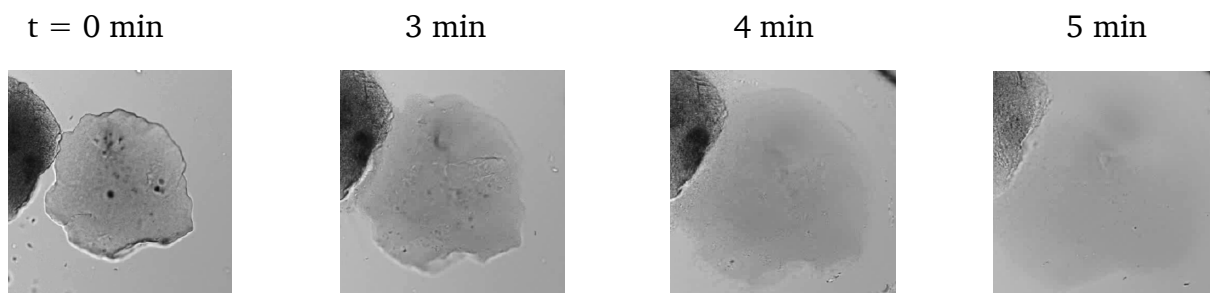


Abb. 3.26. Aufsprengen eines PMMA-Aggregatkorns in HEMA.

Für den 3D-Druck waren somit unbedingt kugelrunde Aggregatkörner vonnöten. Diese gelangen zunächst nicht. Deshalb wurden in diese Arbeit neue Präparationsstrategien entwickelt. Ihr Prinzip bestand darin, den Partikeln ein kugelförmiges Templat vorzugeben. In Abb. 3.27 sind Domänen einer Ölphase dargestellt, in Wasser dispergiert. Die Öldomänen enthalten kleine Primärpartikel aus der Dispersions- oder der Emulsionspolymerisation. Die kugelförmigen Öldomänen können kompaktiert werden, wobei die Primärpartikel aggregieren. Dieses Prinzip wird in Kap. 5 beschrieben.

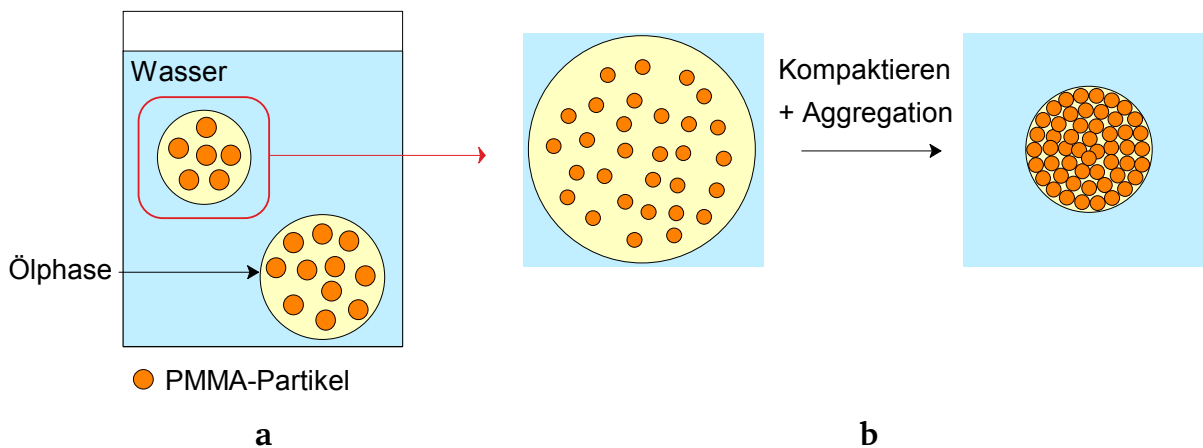


Abb. 3.27. Strategie zur Präparation runder Aggregate: (a) Primärpartikel in einer Ölphase, (b) Kompaktieren eines Öltropfens und Aggregation der Primärpartikel.

3.2.4.2 Elastomermodifizierte Mikroblend-Perlen (MB)

In einer begleitenden Arbeit^[76] wurde der Einfluss der Glasstemperatur T_g des Pulverpolymers auf die Lösezeit in MMA als Referenztinte untersucht. Die Suspensionsperlen mit niedriger Glasstemperatur aus Polybenzylmethacrylat (PBzMA, $T_g = 54^\circ\text{C}$) und Polybutylmethacrylat (PBMA, $T_g = 30^\circ\text{C}$) lösten sich im Vergleich zu PMMA-Perlen viel schneller, in 1 min, auf. Die Lösezeiten in Abb. 3.28 sind logarithmisch aufgetragen.

Trotz dieses idealen Löseverhaltens taugen PBzMA- und PBMA-Pulver nicht für den 3D-Druck. Wegen der geringen Glasstemperatur verklebten die Körner bei der Lagerung allmählich und büßten ihre Fließfähigkeit ein.

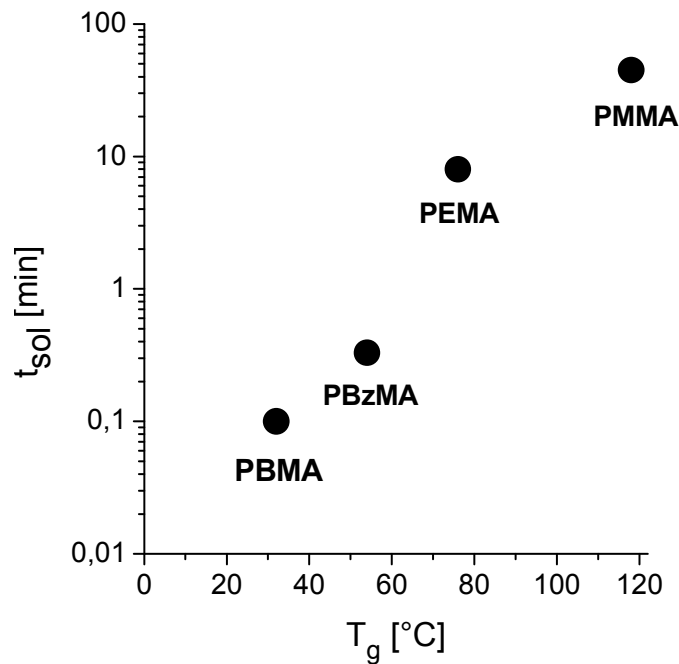


Abb. 3.28. Abhängigkeit der Lösezeiten t_{sol} verschiedener Polymethacrylate von der T_g .
(Daten nach: K Utaloff, Diplomarbeit (2011) TU Darmstadt^[76])

Besser geeignet waren die Pulverkörner aus Abb. 3.29. Sie sind nicht homogen aufgebaut, sondern bestehen aus einem Mikrophasenblend des festen PMMA, das für die Fließfähigkeit des Pulvers sorgt, und einer Elastomerphase mit niedriger Glas-temperatur, die das Auflösen beschleunigt.

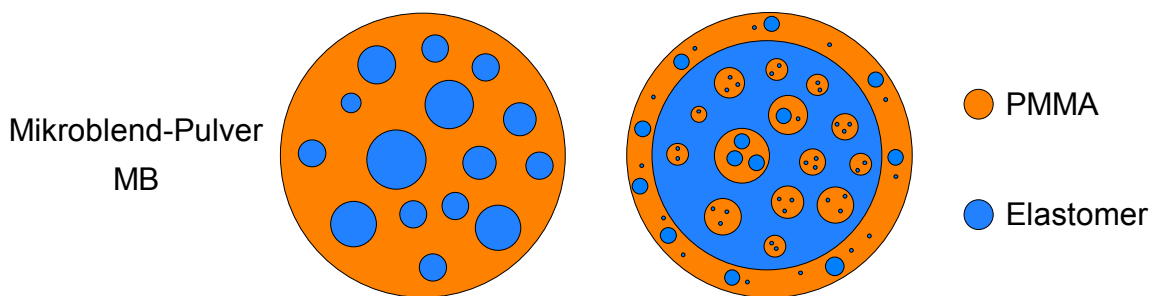


Abb. 3.29. Aufbau der Mikroblend-Pulver, PMMA (orange) und Elastomer (blau).

Die erfolgreiche Synthese dieser Körner mit Suspensionspolymerisation wird in Kap. 6-9 beschrieben. Zwei unterschiedliche Strategien wurden verfolgt (Abb. 3.30). Die *Strategie MB1* sah vor, als Elastomer das Monomer Butylacrylat (BA) in bereits fertige PMMA Suspensionsperlen einzuquellen und das BA anschließend zu polymerisieren. Bei der *Strategie MB2* wurde die Elastomerphase in-situ erzeugt, indem die Polymerisation des MMA bei einem bestimmten Umsatz gestoppt wurde, wonach der

Restgehalt an MMA mit BA vermischt und danach zu einem Copolymer niedriger T_g auspolymerisiert wurde. Abhängig vom Umsatz am Stopp-Punkt bilden sich dabei unterschiedliche Phasenmorphologien aus.

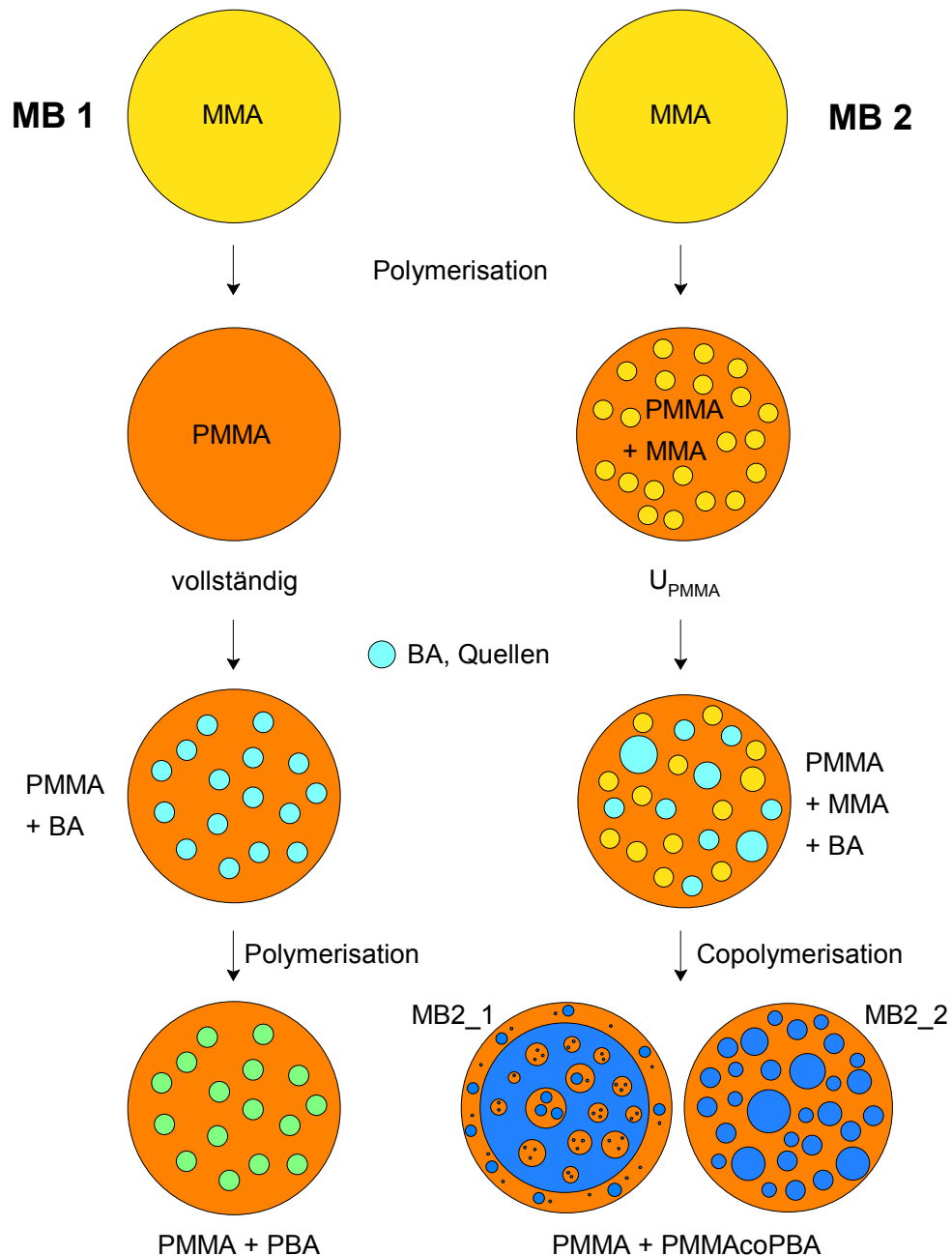


Abb. 3.30. Strategien zur Elastomermodifikation von Suspensionsperlen: Einquellen und Polymerisieren von BA in fertige Perlen (MB1) und Copolymerisation von MMA mit BA (MB2).

4 Polymerisation der Monomertinte

In diesem Kapitel wird die radikalische Polymerisation des Monomers HEMA beschrieben, das sich als optimale Tinte herausgestellt hatte. Der Polymerisationsprozess musste folgende Bedingungen erfüllen. Er

- darf erst beim Druck initiiert werden, wenn die Tinte auf das Pulverbett trifft,
- soll möglichst bei Raumtemperatur ablaufen, auf jeden Fall aber bei $< 100^{\circ}\text{C}$, um Abdunsten der Tinte zu minimieren
- und muss langsam laufen, im Wesentlichen erst nach dem Druck, damit der Druckkörper dabei allmählich ohne Verzug schrumpft.

Am einfachsten wäre eine thermisch induzierte Polymerisation mit einem Radikalstarter gewesen. Diesen hätte man in der Tinte lösen können und dann die Polymerisation nach dem Druck im Trockenschrank bei erhöhter Temperatur in Gang setzen können. Bekannte Initiatoren werden in Abb. 4.1 gezeigt. Sie sind bei Polymerisationstemperaturen $< 100^{\circ}\text{C}$ bereits aktiv. Leider sind sie das aber auch schon bei Raumtemperatur, was sich über lange Zeit bemerkbar macht: Tinten mit ihnen sind nicht lagerstabil.

Denkbar ist auch eine UV-Polymerisation^[115, 116]. Fotosensitive Initiatoren wie Darocur 1137 (Ciba, Abb. 4.2) verlangen allerdings direkte Bestrahlung. Die Tinte müsste somit schon beim Druck in jeder Einzelschicht bestrahlt werden. Bei hoher Intensität läuft die Polymerisation dann schnell genug, resultiert aber eben deshalb in Verzug, kurzen Polymerketten und somit einem spröden Produkt.^[75]

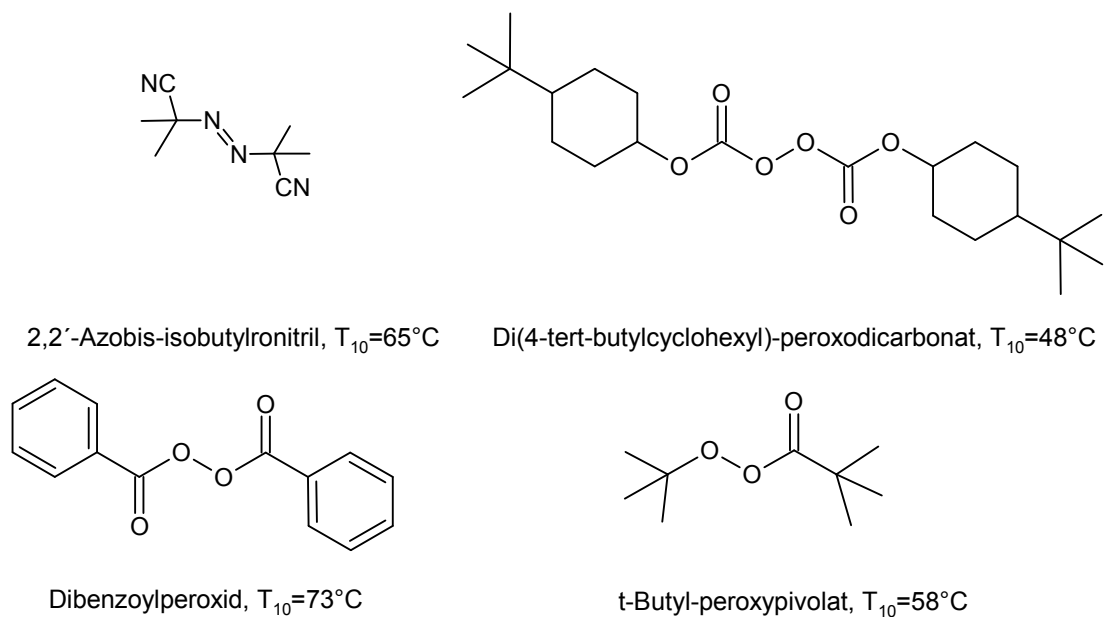


Abb. 4.1. Strukturen bekannter Radikalstarter mit den jeweiligen Temperaturen bei Halbwertszeiten von 10 h.

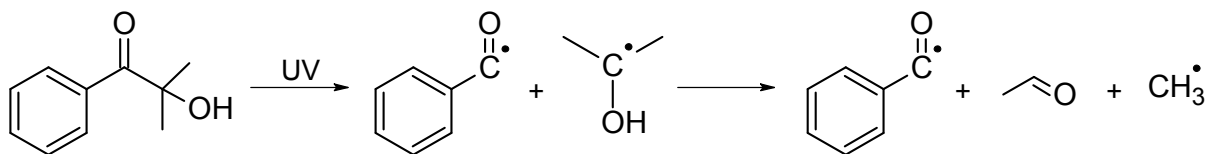


Abb. 4.2. Fotoinduzierte Radikalbildung von Darocur 1137.^[117]

Viel besser für die Initiation geeignet sind Zweikomponentensysteme (2K). Die beiden Komponenten werden getrennt dem Pulver und der Tinte zugegeben und leiten erst dann die Polymerisation ein, wenn sie beim Druck zusammentreffen. Solche Systeme sind in der Dentalchemie bekannt, wo sie zur Kalthärtung von Prothesenkunststoffen verwendet werden.^[118, 119]

4.1 Kinetik der isothermen radikalischen Polymerisation

Bei der in Abb. 4.3 dargestellten freien radikalischen Polymerisation greifen die Radikale I^{\bullet} des Initiators I_2 Monomere M in einem langsamen Initiierungsschritt an (k_i). Darauf folgen die weitaus schnelleren Propagationsschritte (k_p) zu langen Polymerket-

ten und anschließend die Termination (k_t) dieser Ketten durch Disproportionierung oder Rekombination der Makroradikale $P\bullet$.^[120-122]

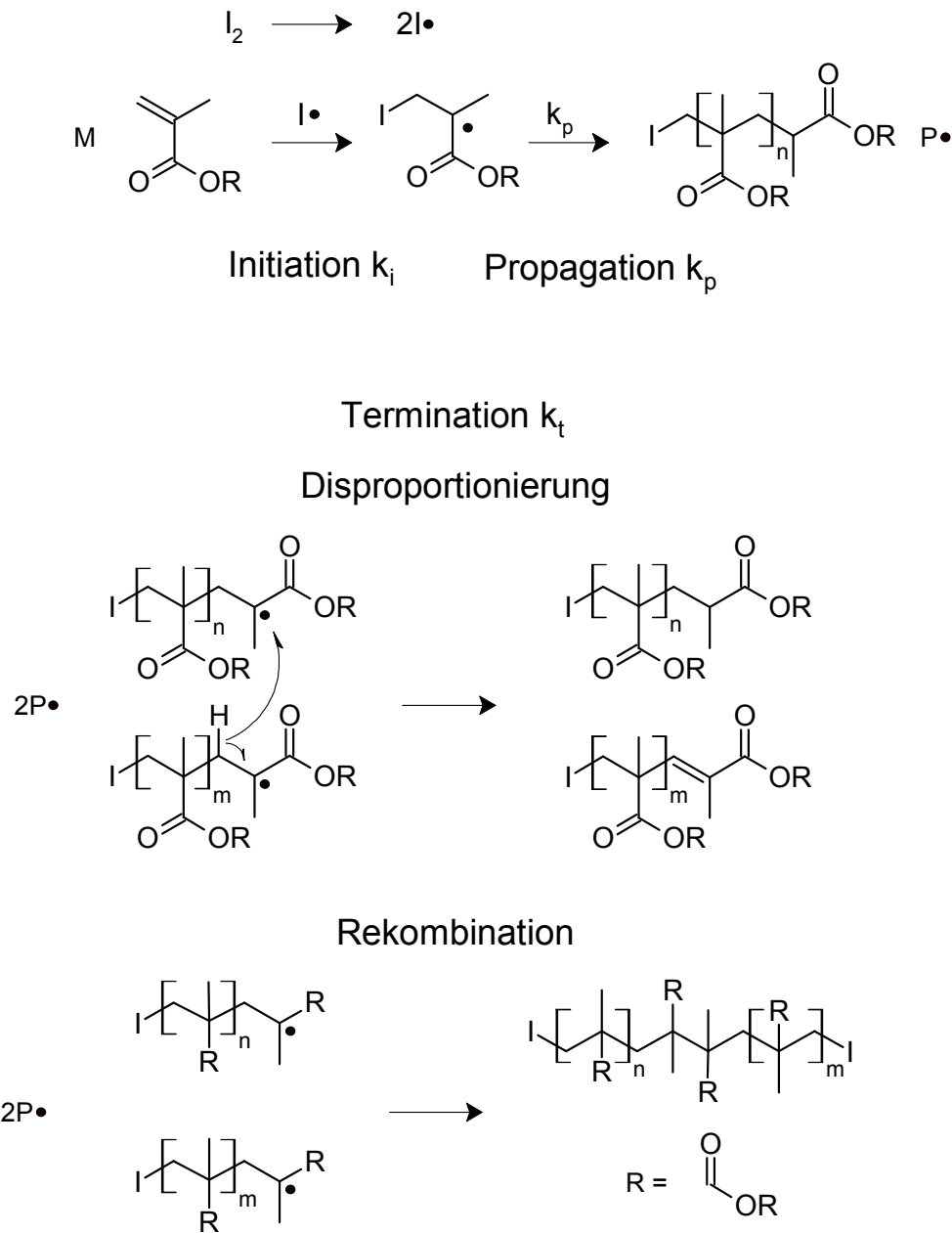


Abb. 4.3. Teilschritte der radikalischen Polymerisation mit Initiation, Propagation und Abbruch.

Die Konstanten k_i , k_p und k_t charakterisieren die Raten R_i , R_p und R_t dieser Schritte:

$$R_i = k_i[I] \qquad R_p = k_p[P\bullet][M] \qquad R_t = k_t[P\bullet]^2 \qquad (4-1)$$

Die Konzentration der Polymerradikale ändert sich aufgrund der Initiation und der Termination:

$$\frac{d[P\cdot]}{dt} = R_i - R_t \quad (4-2)$$

In isothermen Systemen stellt sich ein stationärer Zustand ein, in dem die Initiations- der Terminationsrate gleicht:

$$R_i = R_t \quad (4-3)$$

Die Radikalkonzentration stellt sich auf ein konstantes Niveau ein,

$$[P\cdot] = \sqrt{\frac{R_i}{k_t}} \quad (4-4)$$

die Gleichung für die Propagationsrate lautet dann:

$$R_p = k_p \sqrt{\frac{R_i}{k_t}} [M] \quad (4-5)$$

Die Polymerisationsrate, definiert als Abnahme der Monomerkonzentration, entspricht der Propagationsrate R_p der Radikalkettenreaktion:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} \quad (4-6)$$

Sie fällt mit sinkender Monomerkonzentration $[M]$ allmählich ab. In dieser Arbeit wurde sie über die Konzentration des Initiators und somit über die Initiationsrate R_i gesteuert.

Der Umsatz p der Polymerisation entspricht dem Integral von R_p :

$$p = \int_0^t R_p dt \quad (4-7)$$

Der Polymerisationsgrad P_n ergibt sich aus dem Verhältnis von R_p zur Terminationsrate R_t :

$$P_n = \frac{R_p}{R_t} \quad (4-8)$$

4.2 2-Komponenten Initiatorsysteme

Zwei bekannte 2K-Initiatorsysteme wurden für den 3D-Druck optimiert, zum einen der aktivierte Zerfall von BPO durch ein Toluidin, zum anderen die durch Kupfer(II) katalysierte Radikalbildung von Barbitursäuren.

4.2.1 BPO/Toluidin-System

Der Zerfall von BPO braucht bei Raumtemperatur Tage, kann aber mit Aktivatoren wie Dimethyl-p-toluidin (DMT) oder Dihydroxyethyl-p-toluidin (DHET) beschleunigt werden. Der Aktivator wurde immer in der Tinte gelöst. Das BPO wurde auf das Pulver aufgeschlagen (Abb. 4.4).^[123, 124] Zuweilen reichte aber auch der in den Pulverkörnern von ihrer Synthese her noch vorhandene Restgehalt an BPO.

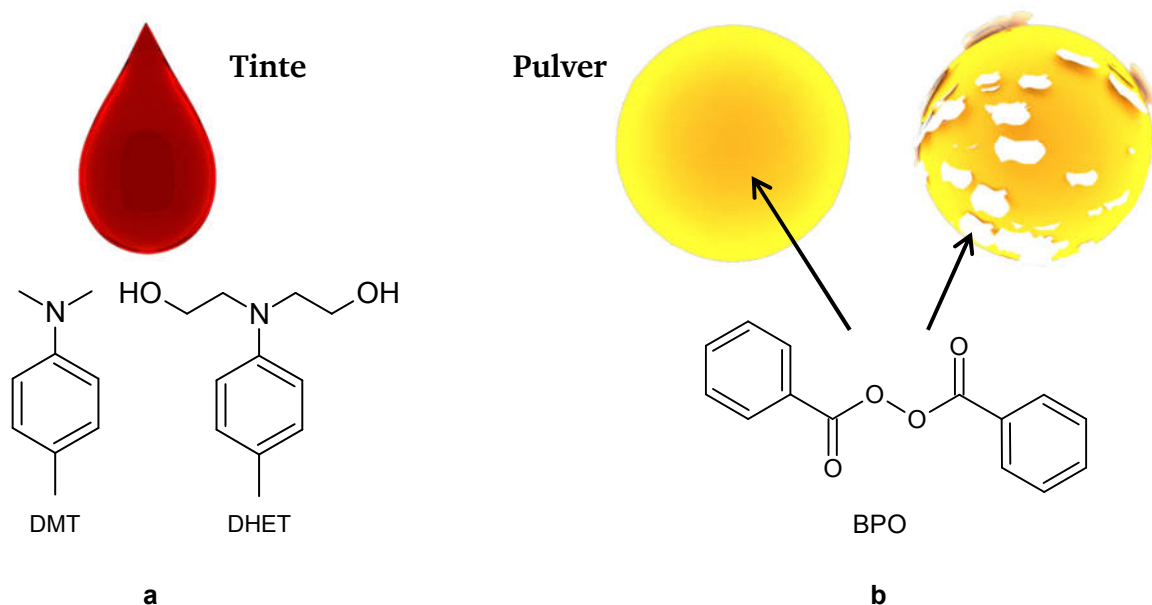


Abb. 4.4. 2-K Initiatorsystem im 3D-Druck:
(a) Aktivatoren DMT oder DHET in der Tinte, (b) BPO im Pulver oder auf das Pulver geschlagen.

Der Mechanismus der Radikalbildung ist in Abb. 4.5 dargestellt. Das Aminomethylradikal löst die Polymerisation aus. Die Kinetik verläuft mit $k_{acc} \gg k_{BPO}$.^[124, 125]

$$\frac{dc_{BPO}}{dt} = -(k_{BPO} + k_{acc}c_{Tol})c_{BPO}; \quad (4-9)$$

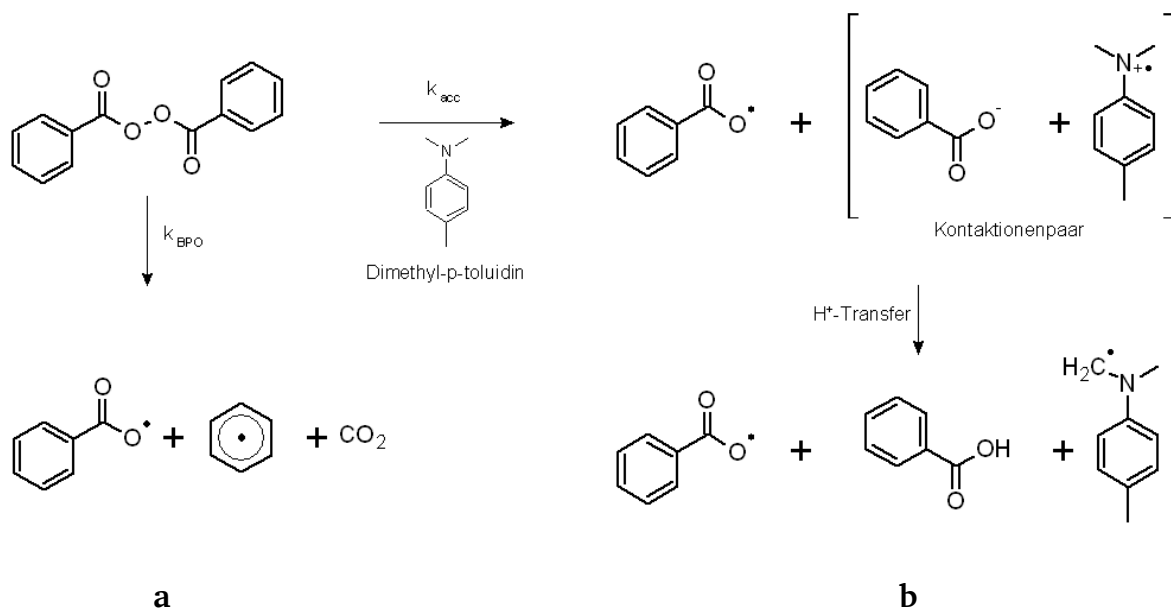


Abb. 4.5. (a) Thermischer und (b) aktivierter Zerfall von BPO.

4.2.2 Barbitursäure/Kupfer(II)-System

Auch Barbitursäurederivate wie die 1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure (BPBS) und die 5-n-Butyl-barbitursäure (5nBS) eignen sich wegen ihrer CH-Acidität als Radikalstarter für kalthärtende Prozesse.^[126-129] Im Monomer gelöster Sauerstoff wird Kupfer(II)-katalysiert aufgenommen, wobei sich ein Hydroperoxid bildet (Abb. 4.6). Die Folgeschritte sind bisher nicht vollständig aufgeklärt. Vorgeschlagen wird ein beschleunigter Zerfall durch zugesetzte Chlorid- oder Kupferionen.^[130]

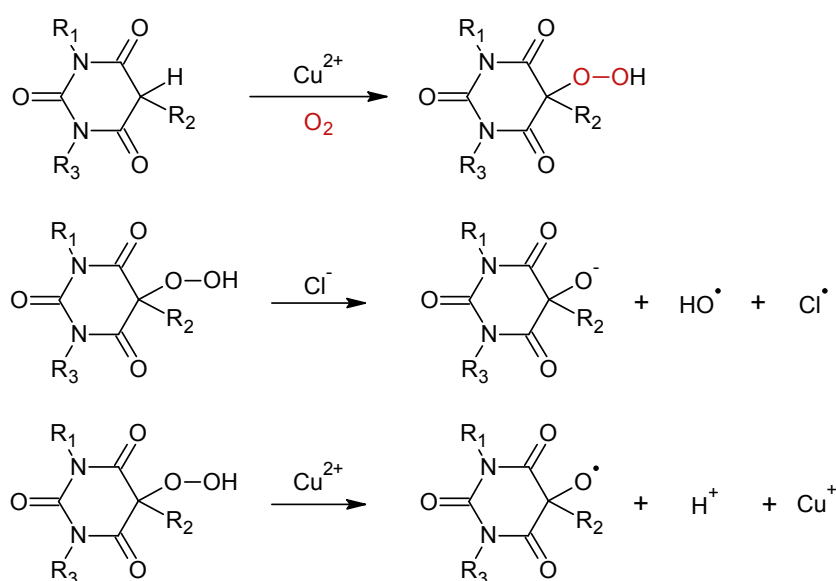


Abb. 4.6. Radikalbildung durch Sauerstoffinsertion in eine Barbitursäure und anschließendem Zerfall.

Die Kupferionen und gegebenenfalls Chloridionen wurden in der Tinte gelöst und die Barbitursäure wurde auf das Pulver aufgeschlagen (Abb. 4.7). Wegen guter Löslichkeit in Methacrylaten wurden Kupfer(II)-naphthenat und Dilauryldimethylammoniumchlorid gewählt.

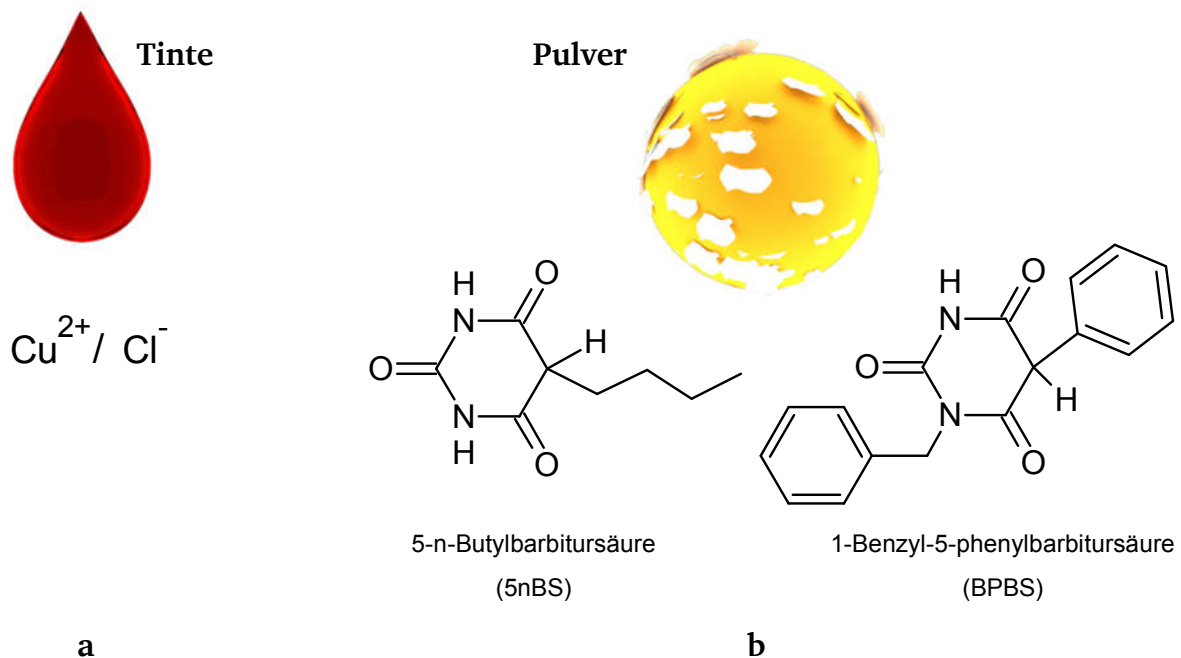


Abb. 4.7. Zusammensetzung des Barbitursäure/Kupfer(II)-Systems:
(a) Ionen in der Tinte und (b) Barbitursäuren auf das Pulver geschlagen.

4.3 Massepolymerisation mit 2K-Systemen

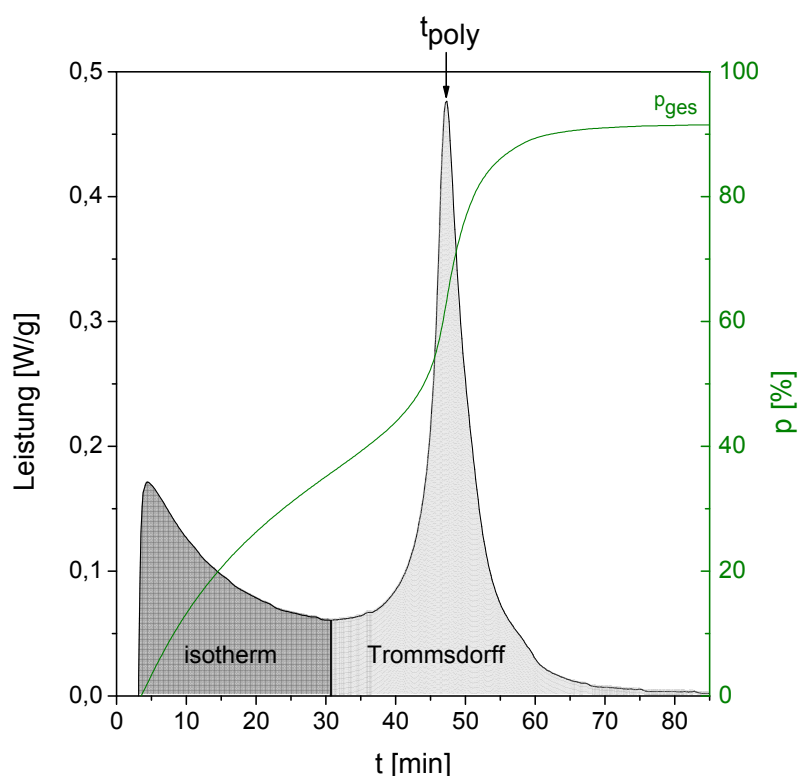
In Tests wurde die Drucktinte in Masse, unverdünnt und ohne Pulver, auspolymerisiert. Die Kinetik der Polymerisation wurde differentialkalorimetrisch (DSC) verfolgt, wobei die Leistung der freiwerdenden Polymerisationswärme aufgezeichnet wurde.^[131, 132] Abbildung 4.8 zeigt den typischen Kurvenverlauf einer radikalischen Polymerisation in Masse. Dieser ist dem Differential des Umsatzes p (Gl. 4-7) proportional:

$$\frac{dp}{dt} \propto P \quad (4-10)$$

somit gilt für den Umsatz:

$$p(t) = \frac{\int_0^t P dt}{\int_0^\infty P dt} = \frac{Q_t}{Q_\infty} \quad (4-12)$$

Abb. 4.8.
DSC-Kurve einer Masse-
polymerisation und Umsatz p
(Gl. 4-12),
Bereiche der isothermen und
Trommsdorff-Polymerisation,
 t_{poly} : Polymerisationszeit.



Die DSC-Kurve in Abb. 4.8 zeigt direkt die Polymerisationsrate an. Sie hat einen für Massepolymerisationen reiner Monomere typischen Verlauf.^[131, 132] Zunächst verläuft die Reaktion isotherm und die Polymerisationsrate sinkt nach Gl. 4-5 allmählich. Dann heizt die Reaktion das System aber auf. Die Rate steigt enorm an und fällt erst bei hohem Umsatz wieder ab, worin sich der bekannte Trommsdorff-Effekt äußert.^[133] In diesem Bereich gilt Gl. 4-5 nicht mehr. Der zunehmende Polymergehalt erhöht die Viskosität so stark, dass die Reaktion diffusionskontrolliert weiterläuft. Die Termination, bei der zwei Polymerradikale zueinander finden müssen, verlangsamt sich enorm, $R_i > R_t$. Die Radikalkonzentration P^\bullet nimmt deshalb stetig zu, weshalb sich die Polymerisation beschleunigt.

Der vom Trommsdorff-Effekt verursachte Peak in Abb. 4.8 diente in dieser Arbeit dazu, die Polymerisationszeit und damit die nötige Polymerisationsdauer zu bestimmen.

Die Integralkurve des Umsatzes in Abb. 4.8 zeigt noch einen zweiten Effekt an. Der Umsatz bleibt bei 90 % stehen. Vollständiger Umsatz konnte nie erreicht werden, weil sich die Polymermasse verfestigte. Das Restmonomer konnte erst bei sehr hohen Temperaturen auspolymerisiert werden, wodurch der Restgehalt bestimmt wurde.

4.3.1 Polymerisationen mit BPO und Toluidin

Wichtige Parameter des Initiatorsystems BPO/Toluidin waren die Konzentration an BPO c_{BPO} bezogen auf die Tintenmasse, das Stoffmengenverhältnis des Aktivators r_{tol} , die Art des Toluidins und die Polymerisationstemperatur T_{poly} . (Abb. 4.9). Das Initiatorsystem wurde bereits in einer früheren Arbeit mit MMA als Referenzmonomer untersucht.^[75]

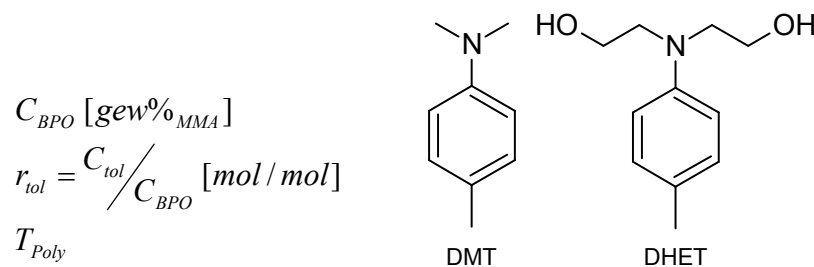


Abb. 4.9. Parameter des BPO/Toluidin-Systems.

Polymerisationen mit $c_{BPO} = 1.5 \text{ gew\%}$ und $r_{DMT} = 1$, mit DMT als Aktivator zeigten eine erwartungsgemäße Temperaturabhängigkeit. Wie Abb. 4.10 beweist, führten höhere Temperaturen zu schnellerer Polymerisation bei etwas verbessertem Endumsatz. Der Restmonomergehalt wurde bei 150°C bestimmt.

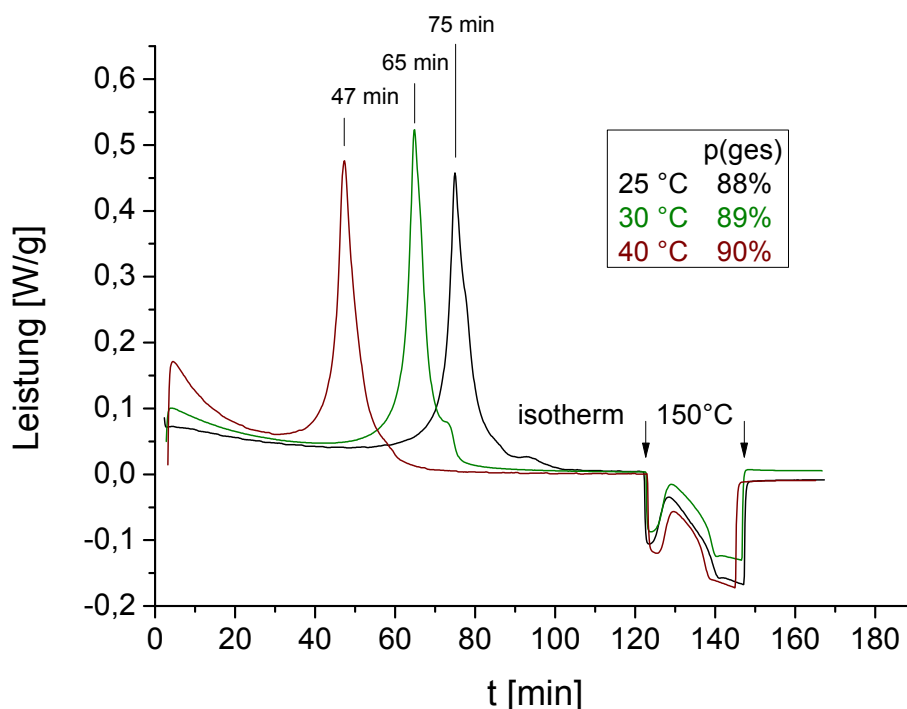


Abb. 4.10. DSC-Kurve der Polymerisation von MMA bei unterschiedlicher T_{poly} ($C_{BPO} = 1.5 \text{ gew\%}$, $r_{DMT} = 1$) und Polymerisation des Restmonomers.

Die Polymerisationszeiten beider Aktivatoren bei unterschiedlichem Verhältnis r_{tol} bei Raumtemperatur werden in Abb. 4.11 gezeigt. DHET härtete das Monomer um 20 % schneller aus. Wurde das Verhältnis r_{tol} verringert, stieg die Polymerisationszeit deutlich.

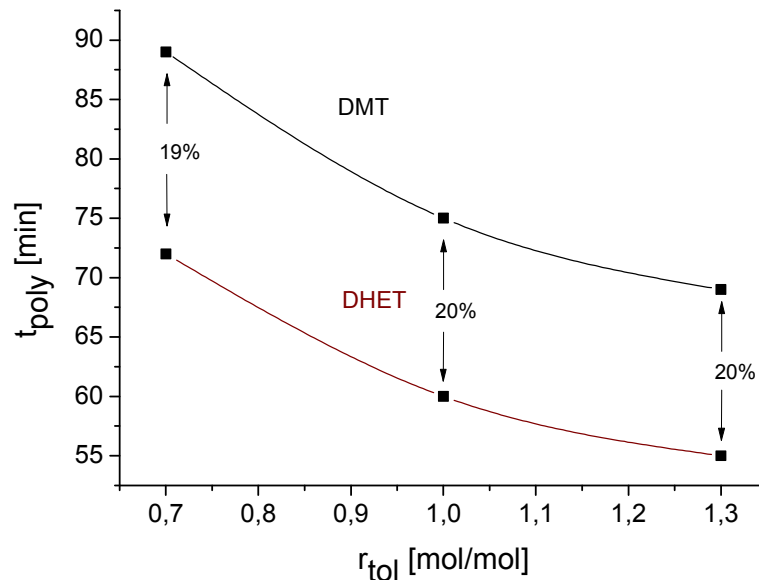


Abb. 4.11. Polymerisationszeiten t_{poly} als Funktion von r_{tol} mit DMT und DHET ($C_{\text{BPO}} = 1.5$ gew%).

Die gezeigten DSC-Messungen der Polymerisation von MMA waren nicht auf HEMA übertragbar und wurden standardmäßig unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, was den Verhältnissen im Druckstand nicht entsprach. Sie zeigten aber den generellen Einfluss der Parameter.

Für den kompakten 3D-Druck mit HEMA als Drucktinte verläuft die Polymerisation bei Raumtemperatur im Idealfall so langsam, dass sie während der Druckdauer nur zu geringen Umsätzen führt. Nach dem Druck kann sie im fertigen Druckkörper bei erhöhter Temperatur beschleunigt und zu hohen Umsätzen geführt werden. Für die Druckdauer wurde ein Zeitraum von 5 h angenommen, nur dann können auch große Bauteile ohne frühzeitige Polymerisation hergestellt werden.

Mit HEMA erwies sich die Polymerisation als noch schneller. Dabei wurde unter Luft mit dem langsameren Aktivator DMT gearbeitet, und zwar mit dem optimalen Verhältnis $r_{\text{DMT}} = 0.7$.^[134] Wie Tab. 4.1 und Abb. 4.12 beweisen, waren die Polymerisationszeiten t_{poly} dennoch zu kurz, außer bei extrem geringem BPO-Angebot, bei ≤ 0.06 gew%. Dann polymerisierte HEMA bei Raumtemperatur aber gar nicht.

Tab. 4.1. Polymerisationszeiten (t_{poly}) von HEMA bei unterschiedlichen C_{BPO} .

c_{BPO} [gew%]	0.60	0.40	0.20	0.10	0.06	0.03
t_{poly}	6 min	15 min	45 min	130 min	-	-

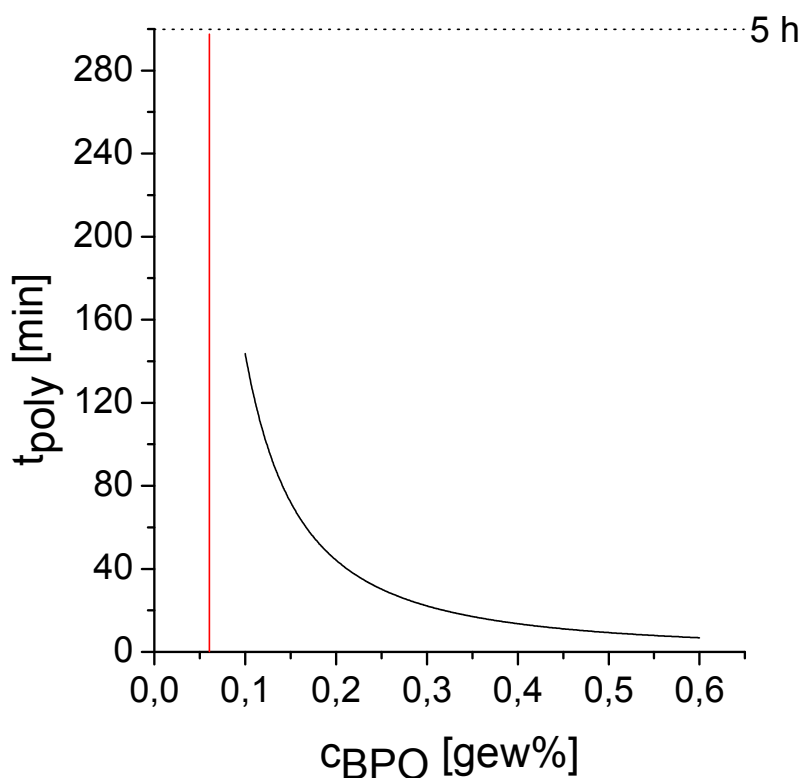


Abb. 4.12. Abhängigkeit der Polymerisationszeit t_{poly} von C_{BPO} .

Bei diesen geringen BPO-Konzentrationen stellte sich heraus, dass der Initiator nicht mehr aktiv war. Die DSC-Kurve für $C_{\text{BPO}} = 0.06$ gew% in Abb. 4.13 beweist, dass bei Raumtemperatur wie gewünscht in den ersten 5 h keine Polymerisation zu verzeichnen war, aber auch nicht nach 5 h bei 80°C. Offenbar wurde die geringe Menge des Initiators vom Luftsauerstoff deaktiviert. Erst bei 150°C setzte eine schnelle Polymerisation ein.

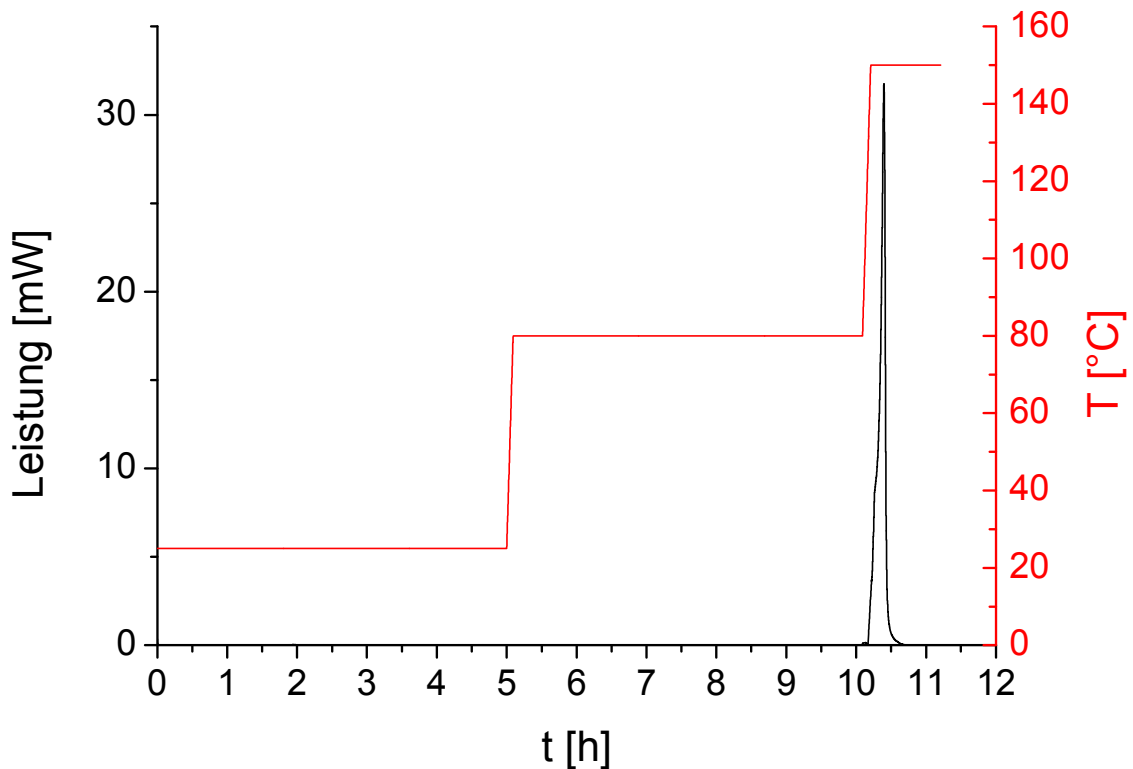


Abb. 4.13. DSC-Kurve der Polymerisation von HEMA in Luft bei 25°C, 80°C und 150°C ($C_{\text{BPO}} = 0.06 \text{ gew\%}$, $r_{\text{DMT}} = 0.7$).

Bei der Inhibierung addiert Luftsauerstoff als Biradikal an die Radikale im System zum Peroxidradikal. (Abb. 4.14) Die Konstante k_{O_2} ist um den Faktor 10^6 größer als die Propagationskonstante k_p in Gl. 4-1. Die Anlagerung von Monomeren an dieses Peroxidradikal führt dann zu Polymerperoxiden, aber nur langsam. Stattdessen entstehen vornehmlich Tetraoxide.^[135]

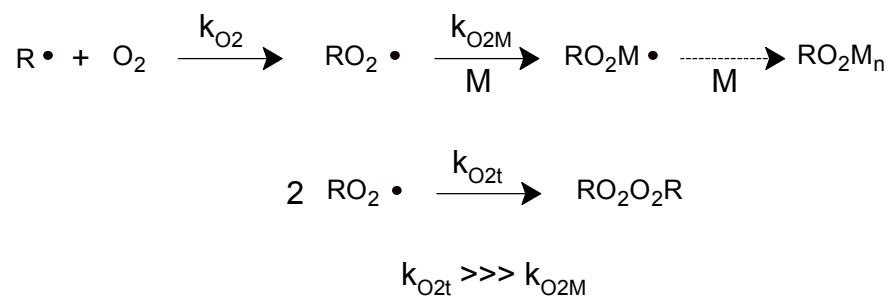


Abb. 4.14. Addition von Sauerstoff an Radikale mit Folgereaktionen und Terminierung.

Die rasche Polymerisation bei 150°C lässt sich mit zwei Mechanismen erklären. Zum einen zerfallen die Tetraoxide bei Temperaturen von 130-150°C unter Sauerstoffabspaltung in Radikale. Auch die Polymerperoxide werden dann zu Radikalstartern.

Zum anderen neigen Methacrylate bei hohen Temperaturen zur Autoinitiation, bei der sich Dimerradikale wie in Abb. 4.15 bilden. Eines der Radikalzentren wird durch eine Kettentransfer-Reaktion an ein Monermolekül weitergegeben, am anderen kommt es zum Kettenwachstum.^[136]

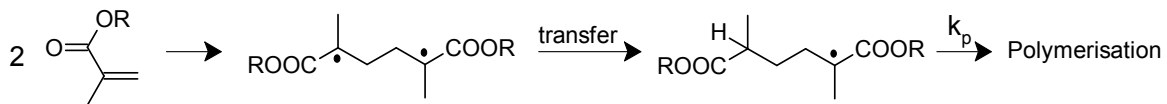


Abb. 4.15. Mechanismus der Autoinitierung von Methacrylaten.

Die gleiche Polymerisation verlief in einer Stickstoffatmosphäre vollkommen anders. Ohne die Inhibierung durch Luftsauerstoff erschien der Trommsdorff-Peak schon nach 1 h bei Raumtemperatur (Abb. 4.16).

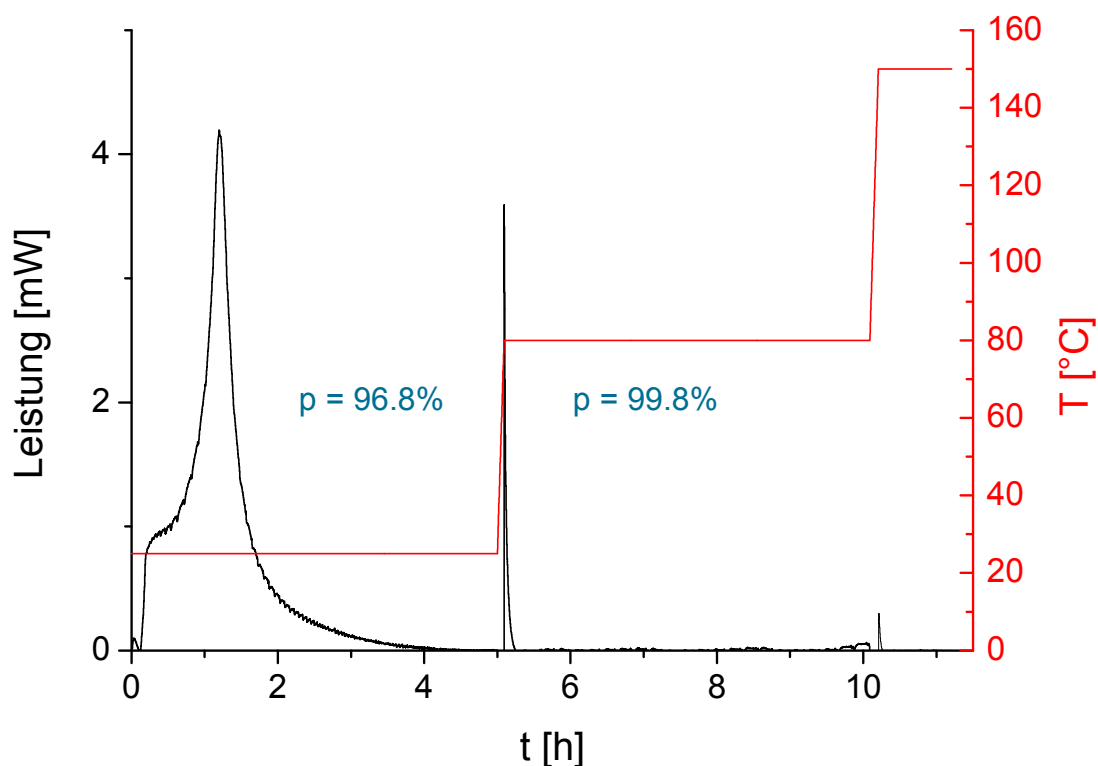


Abb. 4.16. DSC-Kurve der Polymerisation von HEMA in Stickstoff bei 25°C, 80°C und 150°C ($C_{\text{BPO}} = 0.06$ gew%, $r_{\text{DMT}} = 0.7$) mit Umsatz p .

Zusammenfassend war das BPO/Toluidin-System aber nicht geeignet. Entweder polymerisierte es das Monomer zu schnell oder es wurde deaktiviert.

4.3.2 Polymerisationen mit Barbitursäure und Kupfer(II)

Die Parameter des Systems Barbitursäure/Kupfer sind in Abb. 4.17 angegeben: die Barbitursäure, ihre Konzentration c_{BS} , die Konzentration des Kupfer(II)-naphthenats c_{Cu} und die Konzentration der Chloridionen c_{Cl} .

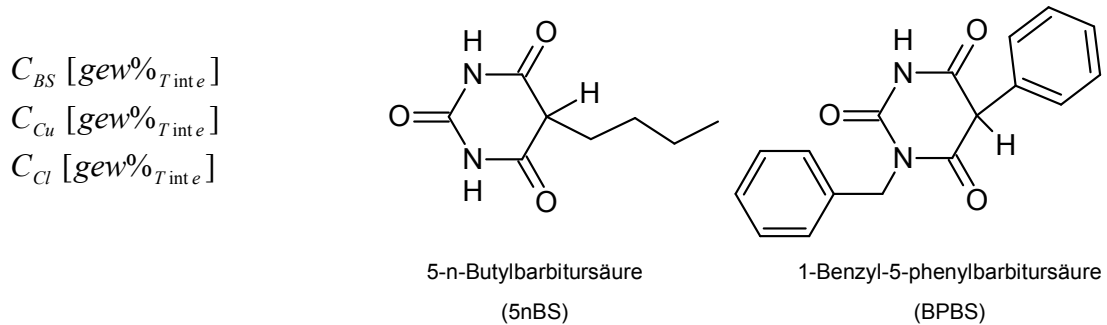


Abb. 4.17. Parameter des Barbitursäure/Kupfer(II)-Systems.

Zunächst wurde der Einfluss dieser Parameter wieder mit DSC-Messungen unter Stickstoff aufgeklärt. Die Messungen in Abb. 4.18 zeigen den Polymerisationsverlauf mit und ohne Chloridionen. Diese beschleunigten die Polymerisation zusätzlich um 22 %. Diese Beschleunigung war für den 3D-Druck allerdings unerwünscht. Deshalb wurde darauf verzichtet.

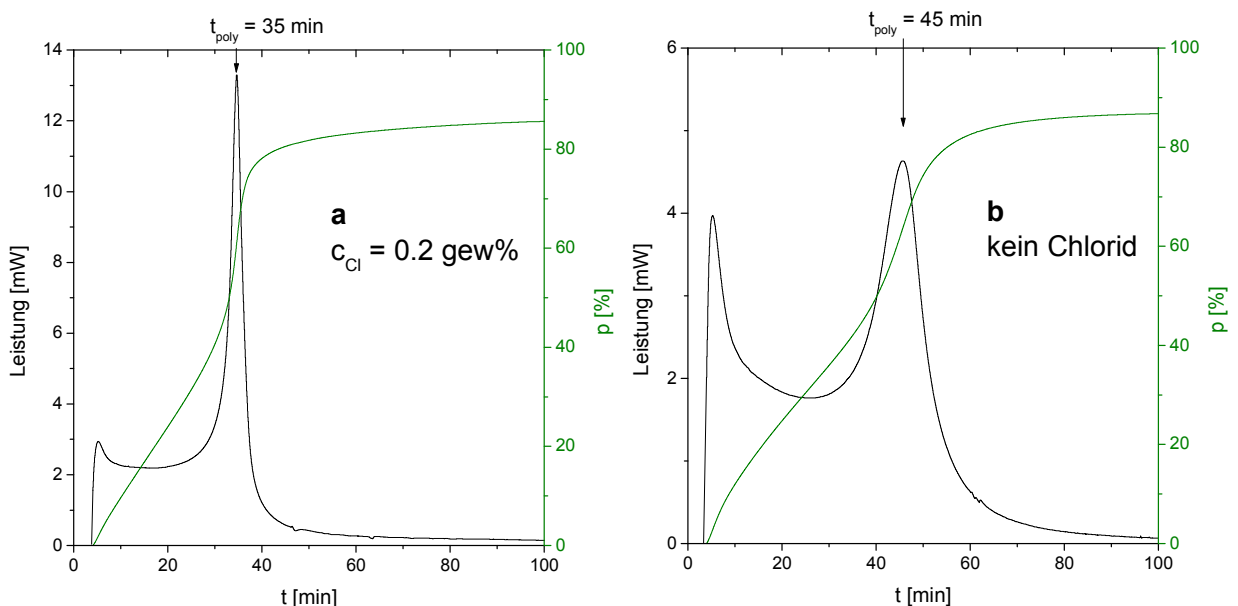


Abb. 4.18. DSC: Polymerisation von HEMA mit BPBS ($C_{BS} = 0.75 \text{ gew}\%$, $C_{Cu} = 0.06 \text{ gew}\%$)
(a) mit und (b) ohne Chloridionen.

Die 5-n-Butyl-barbitursäure wurde der 1-Benzyl-5-phenyl-barbitursäure vorgezogen, weil sie etwas langsamer initiierte (Abb. 4.19).

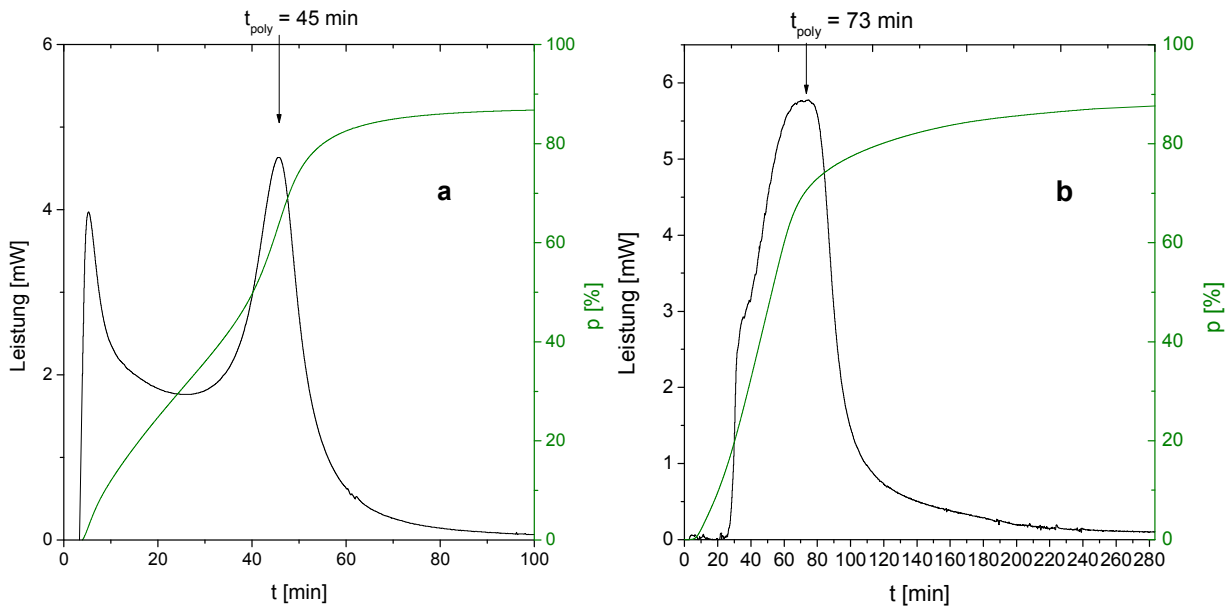


Abb. 4.19. DSC: Polymerisation von HEMA in Stickstoff ($C_{BS} = 0.75$ gew%, $C_{Cu} = 0.06$ gew%), mit (a) BPBS und (b) 5nBS.

Ausgehend von typischen Initiator-Konzentrationen kalthärtender Systeme^[127] wurde die Rezeptur wiederum auf die Bedingungen des 3D-Drucks eingestellt. Die Polymerisationszeiten t_{poly} unter Luft sind aus Tab. 4.2 und Abb. 4.20 ersichtlich.

Tab. 4.2. Polymerisationszeiten t_{poly} bei unterschiedlichen C_{BS} und C_{Cl} .

C_{BS} [gew%]	2	2	1.5	1.5	0.75	0.75
C_{Cu} [gew%]	0.1	0.06	0.1	0.06	0.1	0.06
t_{poly}	35 min	60 min	70 min	90 min	150 min	-

Bei den geringen Konzentrationen $c_{BS} = 0.75$ gew% und $c_{cu} = 0.06$ gew% war die Polymerisation unter Luft in den ersten 5 h gehemmt. Wurde die Temperatur dann erhöht, härtete das Monomer im Gegensatz zum BPO/Toluidin-System aber rasch aus (Abb. 4.21).

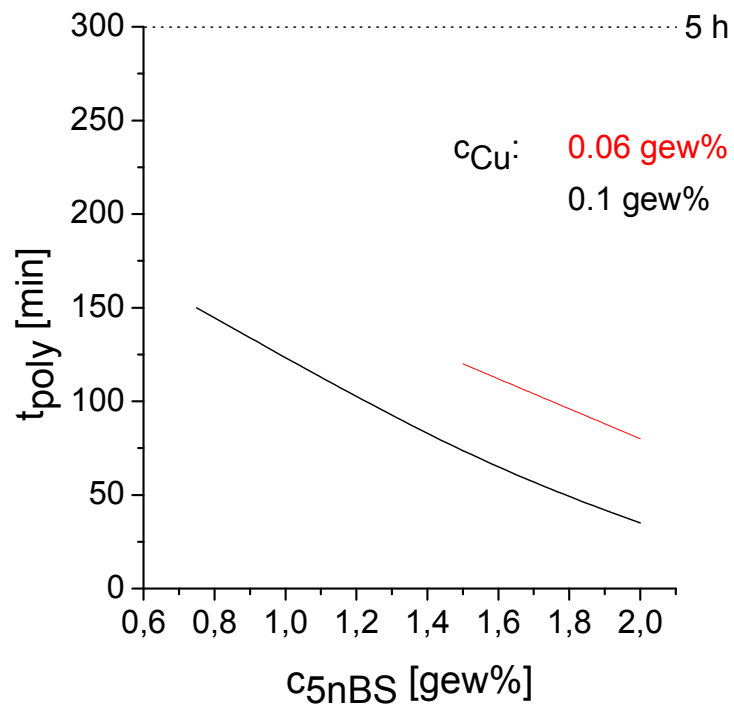


Abb. 4.20. Abhängigkeit der Polymerisationszeit t_{poly} von $C_{5\text{nBS}}$ in Luft ($C_{\text{Cu}} = 0.06$ gew% (rot), 0.1 gew% (schwarz)).

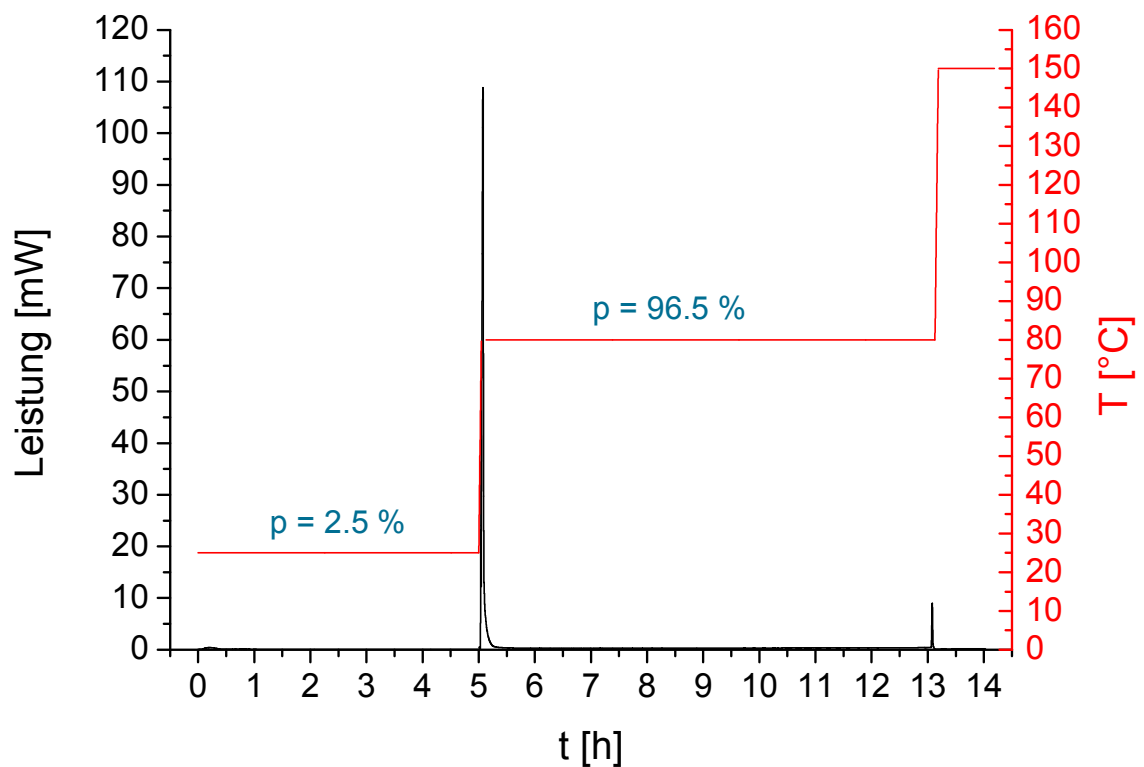


Abb. 4.21. DSC-Kurve der Polymerisation von HEMA in Luft bei 25°C, 80°C und 150°C ($C_{5\text{nBS}} = 0.75$ gew%, $C_{\text{Cu}} = 0.06$ gew%) mit Umsatz p .

Abb. 4.22 zeigt den Polymerisationsverlauf unter Stickstoff. Das Monomer war schon nach 75 min polymerisiert. Bei 150°C erschien kein Peak der Polymerisation des Restmonomers mehr, die Reaktion war also vollständig. Das Barbitursäure/Kupfer(II)-System erfüllte damit alle Anforderungen.

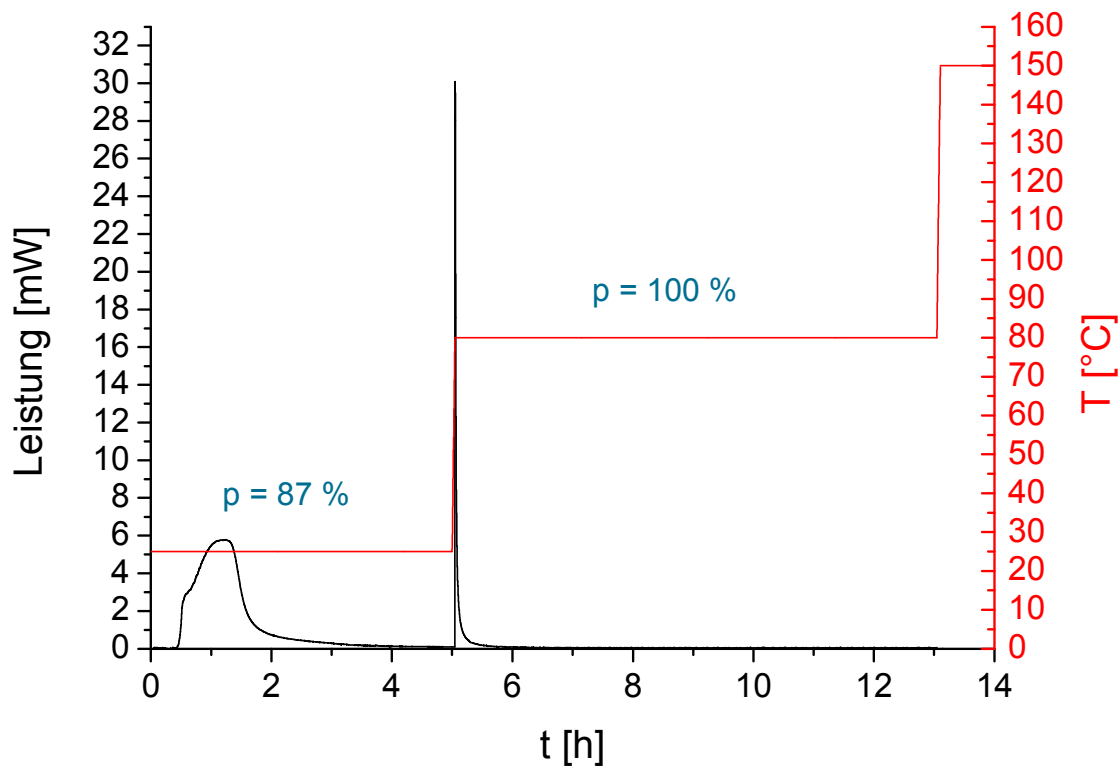


Abb. 4.22. DSC-Kurve der Polymerisation von HEMA in Stickstoff bei 25°C, 80°C und 150°C ($C_{5nBS} = 0.75$ gew%, $C_{Cu} = 0.06$ gew%) mit Umsatz p.

Für den 3D-Druck lassen sich aus den Modellversuchen zwei Polymerisationswege ableiten. Während des Drucks bleibt die Polymerisation durch den Luftsauerstoff inhibiert. Danach können die Körper im Trockenschrank polymerisiert werden, entweder unter Stickstoff oder nach Erwärmen auf 80°C.

5 Runde Aggregatpulver

Die Struktur der AG-Pulver, der Zielobjekte dieses Kapitels, ist in Abb. 5.1 dargestellt. Kugelrunde Super- oder Aggregatkörner (AG) bilden eine möglichst dichte Schüttung. Jedes Korn besteht möglichst dicht gepackt aus winzigen Mikroperlen. Verglichen mit einer entsprechenden Schüttung aus kompakten Kugeln sind ein Nach- und ein Vorteil offensichtlich: Die interne Aggregatstruktur der Körner erhöht die Porosität des Pulvers, aber infolgedessen können sich die Körner in Tinten viel schneller auflösen. Dieser Aspekt stand im Vordergrund.

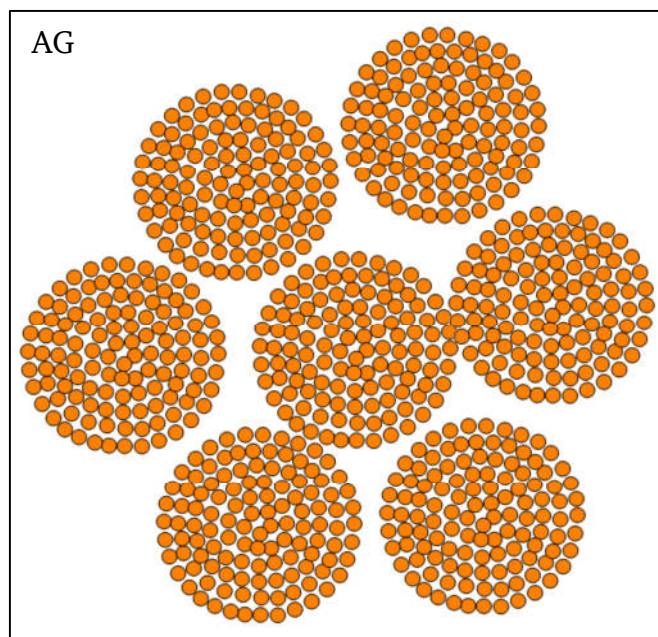


Abb. 5.1. Aufbau eines idealen AG-Pulvers: dichtestmögliche Schüttung von Kugeln, die ihrerseits dichtestmöglich aus Mikroperlen bestehen.

Das Hauptproblem war die Präparation dieser Körner. Man kann Mikroperlen mühelos zu Superkörnern aggregieren (Abb. 3.24), die Kunst ist jedoch, den Aggregaten Kugelform zu verleihen. Für die Aggregation kolloidaler Partikel zu derart sphärischen

Superkörnern sind bisher nur wenige Methoden bekannt. Darunter zählen das Trocknen partikelhaltiger Tropfen auf ultrahydrophoben Oberflächen^[137, 138], das Elektrosprayen^[139], die Präparation in mikrofluidischen Apparaturen^[140, 141] und die Aggregation in Emulsionstropfen^[142-144]. Bei allen werden die Primärpartikel in runden Tropfen dispergiert und dann in ihnen aggregiert.

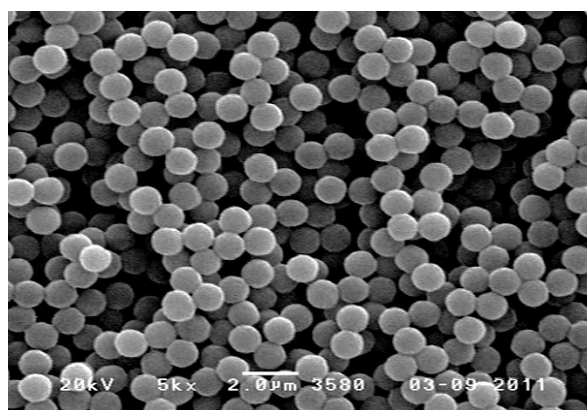
Im Folgenden wird erst die Synthese von Mikroperlen zweierlei Art und dann deren Aggregation zu den Superkörnern beschrieben.

5.1 Mikroperlen

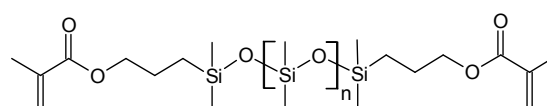
Die Aggregatkörner wurden aus zwei verschiedenen Mikroperlen aufgebaut, die sich in ihrer Größe erheblich unterscheiden.

5.1.1 Mikroperlen aus der Dispersionspolymerisation

Die Synthese der monodispersen PMMA-Mikroperlen aus Abb. 5.2a gelang mit Dispersionspolymerisation in Hexan.^[145] Der Durchmesser dieser ladungsfreien Perlen betrug $1.5\ \mu\text{m}$. Zur sterischen Stabilisierung wurde Polydimethylsiloxandimethacrylat (PDMSMA, Abb. 5.2b), das durch Hexan gut solvatisiert wird, in die Polymerketten eingebaut. Die Synthesevorschrift dieser Polymerisation ist in Tab. 5.1 zusammengefasst.



a



PDMSMA

$M = 25.000\ \text{g/mol}$

b

Abb. 5.2. (a) REM-Aufnahme der Mikroperlen, (b) Struktur des sterischen Stabilisators.

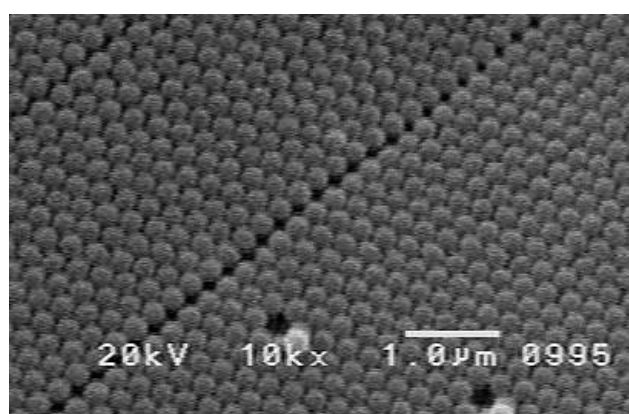
Tab. 5.1. Synthesevorschrift der Dispersionspolymerisation.

Dispersionspolymerisation (DP)		
n-Hexan	100 mL	66 g
PDMSMA		0.5 g
90°C, Rühren 1 h, N ₂		
AIBN		0.15 g
MMA	12.8 mL	12 g
90°C, Rühren 4 h, N ₂		

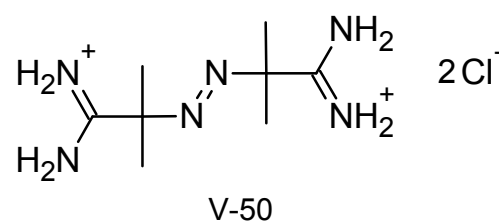
Hexan wurde zusammen mit dem Stabilisator in einem Kolben vorgelegt und unter Stickstoff bei 90°C refluxiert. Dann wurde das Monomer MMA zusammen mit dem Initiator Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) zugegeben, woraufhin sich die zunächst homogene Lösung innerhalb weniger Minuten entrübte. Die fertige Dispersion der Mikroperlen in Hexan hatte einen Feststoffanteil von 20 gew% (17 vol%) und wurde wie erhalten als Ölphase im späteren Aggregationsprozess eingesetzt.

5.1.2 Mikroperlen aus der Emulsionspolymerisation

Abbildung 5.3a zeigt PMMA-Mikroperlen aus einer emulgatorfreien Emulsionspolymerisation.^[146-148] Sie waren ebenso monodispers wie die Dispersionspartikel, mit einem Durchmesser von 250 nm aber deutlich kleiner.



a



b

Abb. 5.3. (a) REM-Aufnahme der Mikroperlen, (b) Struktur des kationischen Initiators V-50.

Die Polymerisation wurde mit 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (V-50, Abb. 5.3b) als Initiator gestartet, dessen Einbau in die Polymerketten die Mikroperlen kationisch stabilisierte. Die Synthesevorschrift geht aus Tab. 5.2 hervor.

Tab. 5.2. Synthesevorschrift der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation.

Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation (EP1)		
Wasser	600 mL	600 g
V-50		1 g
90°C für 30 min, N ₂		
MMA	40 mL	37,6 g
Rühren bei 90°C, 12 h, N ₂		

Zunächst wurde Wasser zusammen mit dem Initiator V-50 unter Stickstoff auf 90°C erhitzt, dann wurde das Monomer MMA zugegeben, woraufhin es unter Rühren polymerisierte. Der fertige Latex hatte einen Feststoffanteil von 5.5 gew% (4.7 vol%) und wurden bei den anschließenden Aggregationsversuchen dieser Mikroperlen als wässrige Phase eingesetzt.

Analog der Emulsionspolymerisation EP1 wurden auch vernetzte PMMA-Mikroperlen (EP2) synthetisiert. Dafür wurde eine Monomer-Mischung aus MMA mit 10 gew% Allylmethacrylat (ALMA, Abb. 5.4) eingesetzt.

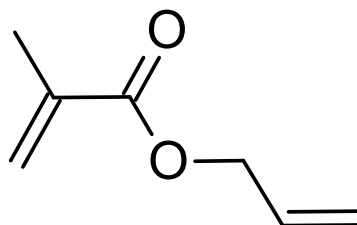


Abb. 5.4. Struktur des Vernetzers ALMA.

5.2 Aggregatkörner aus Dispersionsperlen

Aggregatkörner wurden zunächst aus den Dispersionsperlen aus Kap. 5.1.1 aufgebaut. Dafür eignete sich die bereits in Kap. 3.2.4.1 vorgestellte Aggregationsmethode in Emulsionstropfen, die in Abb. 5.5 nochmals aufgegriffen wird.^[149] Zunächst wurde die Ölphase mit den Mikroperlen in Wasser emulgiert. Dann wurde den Öltropfen Öl entzogen, wobei sie kompaktierten. Die Mikroperlen konzentrierten sich auf und aggregierten zu runden Superkörnern.

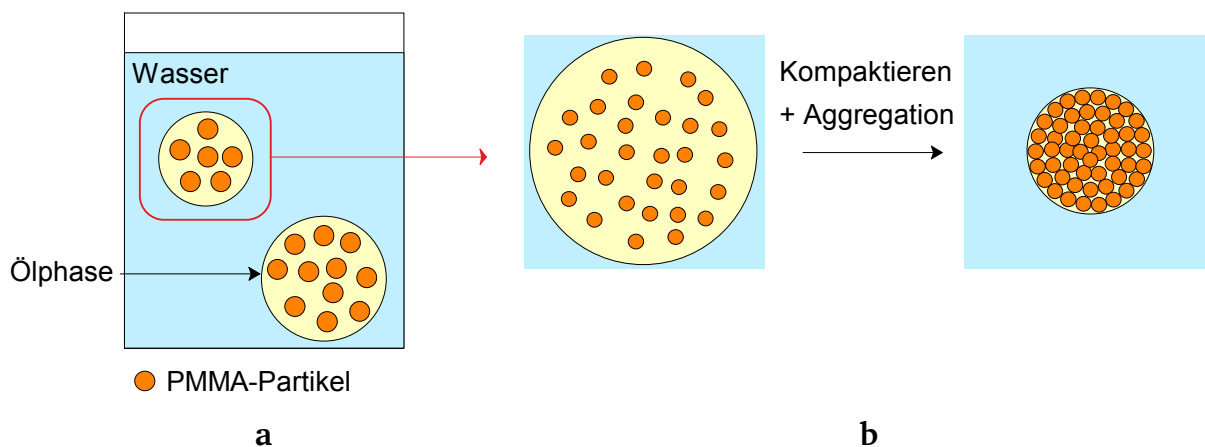


Abb. 5.5. Aggregation in Emulsionstropfen:
(a) Eine Ölphase beinhaltet die Mikroperlen und wird in Wasser emulgiert,
(b) Kompaktieren eines Öltropfens und Aggregation der Primärpartikel.

Die Hexandispersion nach der Synthese in Kap. 5.1.1 hatte einen Feststoffanteil von 20 gew% (17 vol%). Diese Dispersion wurde als Ölphase in Wasser gegeben, und zwar mit einem Anteil von 10 vol%, wo sie Tropfen bildete. Die Wahl der Emulgatoren war für die Stabilität der Emulsion und für das Verhalten der Mikroperlen ausschlaggebend. Die optimale Emulsion wird in Abb. 5.6a gezeigt. Hier waren die Öltropfen kugelförmig und stabil. Für diesen Idealfall wurden den Öltropfen vor der Emulgierung 5 vol% eines Sorbitolmonooleats (Span 80, Abb. 5.6b) hinzugegeben. Im Wasser waren 2 gew% Polyvinylalkohol (Mowiol 47-88, Kuraray) gelöst, der die Öltropfen dann gegen Koaleszenz schützte. In der LM-Aufnahme lagen die Öltropfen dicht an dicht, was daran lag, dass sie während der Beobachtung im LM nach oben aufschwammen.

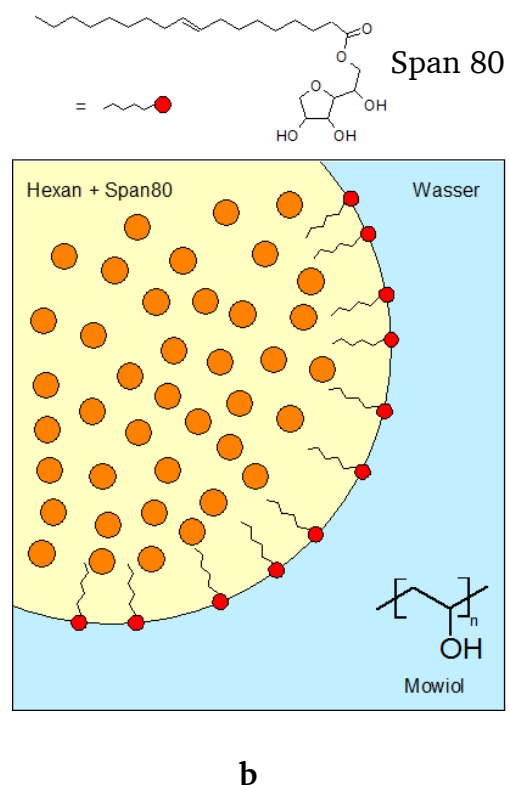
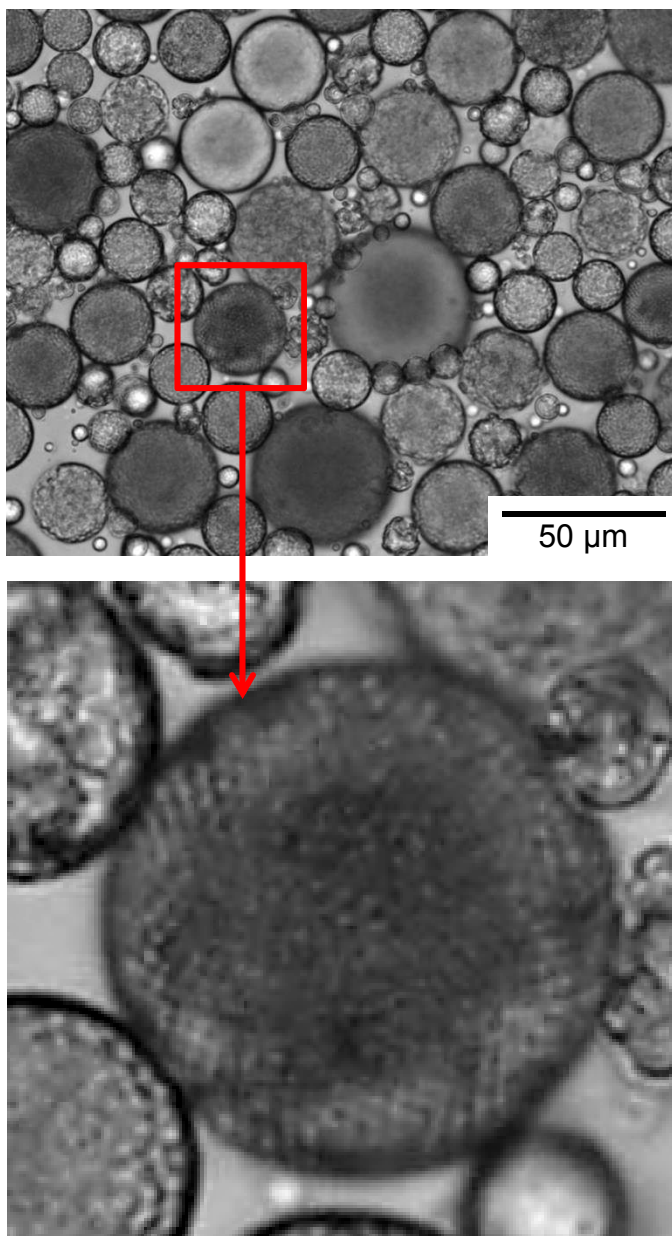


Abb. 5.6.
Optimale Emulsion partikelhaltiger Hexantropfen in Wasser:
(a) LM-Aufnahme mit Vergrößerung.
(b) Keine Grenzflächenadsorption mit Span 80

In der Vergrößerung sind die einzelnen Mikroperlen sichtbar, obwohl sie mit $1.5\text{ }\mu\text{m}$ Größe an der Grenze der LM-Auflösung liegen. Man erkennt, dass sie im Tropfen ebenmäßig verteilt sind, entsprechend dem Schema in Abb. 5.6b. Diese homogene Verteilung der Mikroperlen war dem Emulgator Span 80 zu verdanken. Wurde auf ihn verzichtet, adsorbierten die Mikroperlen an der Oberfläche der Öltropfen, also an der Öl-Wasser-Grenzfläche. Wie Abb. 5.7a beweist, entstand eine Grenzfläche voll von Mikroperlen. Wurde das Öl anschließend entfernt, wurden im Produkt nur Fragmente von Kugelschalen gefunden (Abb. 5.7b).

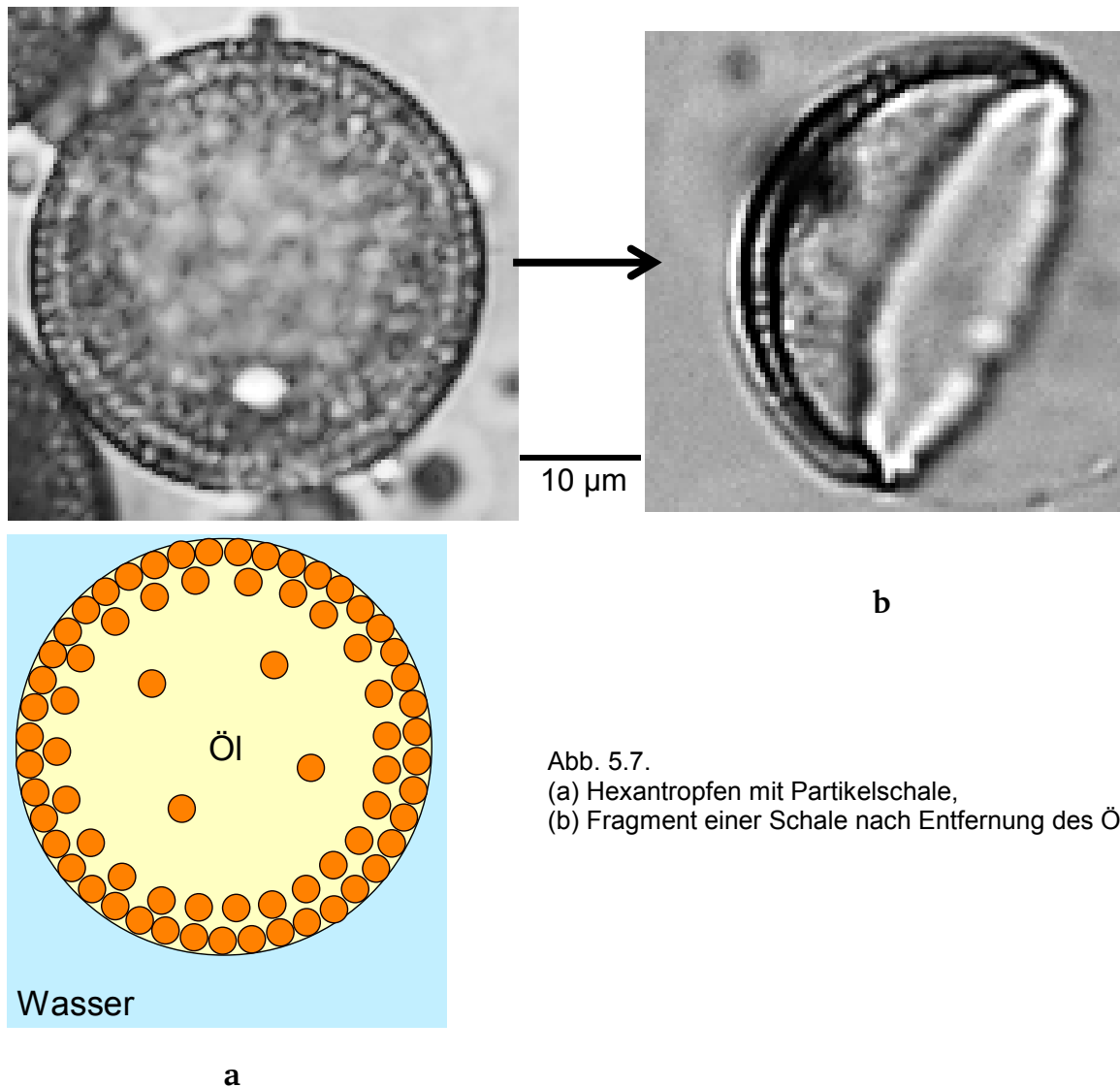


Abb. 5.7.
(a) Hexantropfen mit Partikelschale,
(b) Fragment einer Schale nach Entfernung des Öls.

Die Art des Schutzkolloides im Wasser war kritisch. 2 gew% Mowiol führten zur optimalen Emulsion in Abb.5.6a. Wurden andere Emulgatoren wie Triton X 405, Polyethylenglykol (PEG 6000) oder Disponil FES 27 verwendet, bildete sich stets eine multiple Wasser-in-Öl-in-Wasser-Emulsion wie in Abb. 5.8 aus. Diese bestand aus nur wenigen runden Öltropfen und eignete sich nicht für die Präparation von Aggregatkörnern. Als Ursache konnte der Emulgator Span 80 identifiziert werden, der wie beschrieben der Ölphase zugegeben wurde. Dieser besitzt einen hohen Anteil hydrophiler Gruppen und somit einen niedrigen HLB-Wert (hydrophilic-lipophilic-balance) von 4.8.^[150, 151] Dies sind Kennzeichen eines guten Wasser-in-Öl-Emulgators, invers zur gewünschten Emulsion. Die Öltropfen verteilten sich dann nicht mehr einfach im Wasser, sondern lagerten ihrerseits Wassertropfen ein. Mit Mowiol wurde ein starker Öl-in-Wasser-Emulgator gefunden, der dies verhinderte.

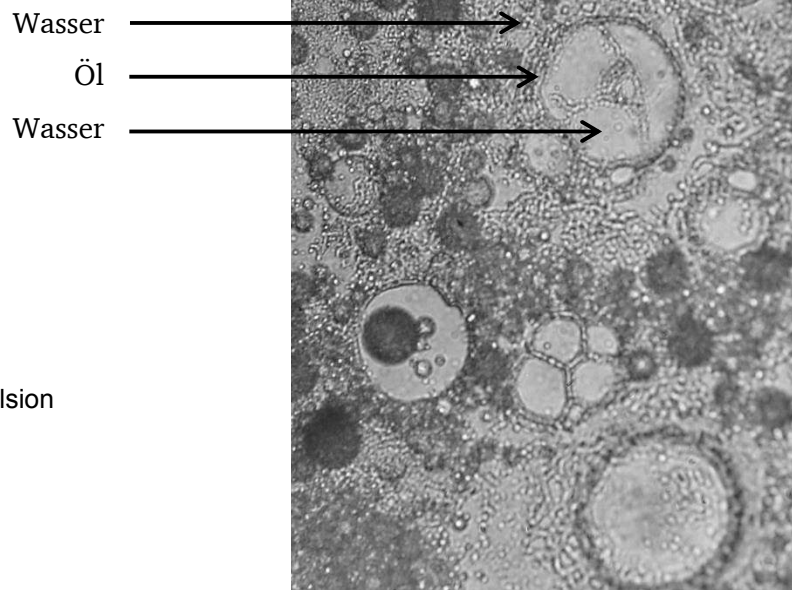


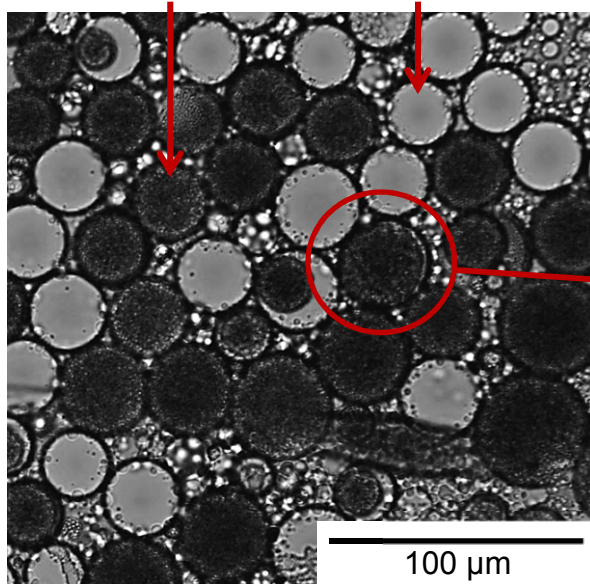
Abb. 5.8.
LM-Aufnahme einer multiplen Emulsion
vom Typ Wasser-in-Öl-in-Wasser.

Nachdem die optimale Emulsion der Hexantropfen, die die Mikroperlen enthielten, im Wasser gelungen war, mussten in dieser Emulsion die gewünschten Aggregatkörner erzeugt werden. Dazu wurde das Hexan folgendermaßen von den Mikroperlen getrennt: Der Dispersion wurde Decan zugesetzt.^[149] Wie Abb. 5.9a dokumentiert, lagen zunächst leere Decantropfen neben den mit Mikroperlen gefüllten Hexantropfen vor. Dann nahmen die Decantropfen aber das Hexan auf. So wurde den Mikroperlen das Hexan entzogen. Wie Abb. 5.9b zeigt, befanden sich die Mikroperlen danach wunschgemäß in Form von Kugelaggregaten frei im Wasser. Diese Aggregate waren kleiner als die Hexantropfen, aus denen sie beim Abzug des Hexans entstanden waren.

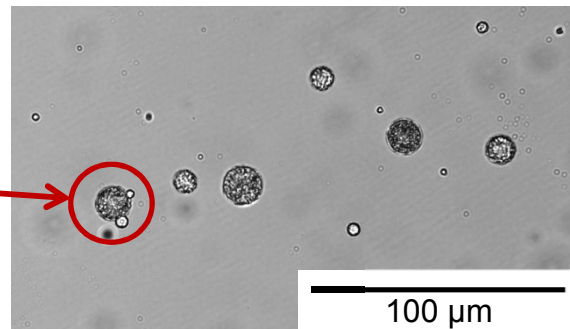
Nach dem Trocknen wurden die in Abb. 5.10 dargestellten fast perfekten kugelrunden Aggregatkörner erhalten.

Wurde mit einem Spatel leicht auf die Körner gedrückt, zerbrachen sie oder Bruchstücke sprangen ab. Bilder wie in Abb. 5.11 erlaubten dann Einblicke in die interne Struktur. Die Körner waren wirklich durchgängig ebenmäßig von Mikroperlen gefüllt. Damit schien das Ziel erreicht zu sein.

Gefüllte Hexantropfen leere Decantropfen

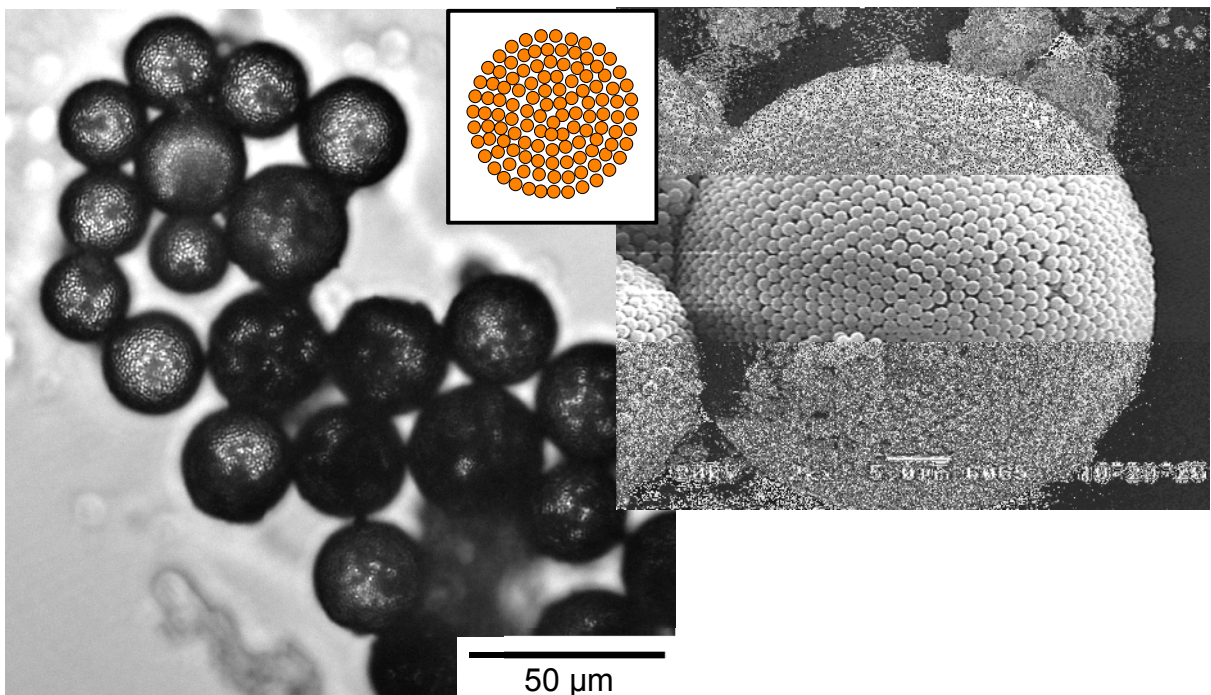


a



b

Abb. 5.9. Kompaktierung: (a) leere Decantropfen neben gefüllten Hexantropfen, (b) kompakte Aggregate in Wasser nach dem Abtrennen der vereinten Öle.



a

b

Abb. 5.10. Runde Superkörner (a) im LM und (b) im REM.

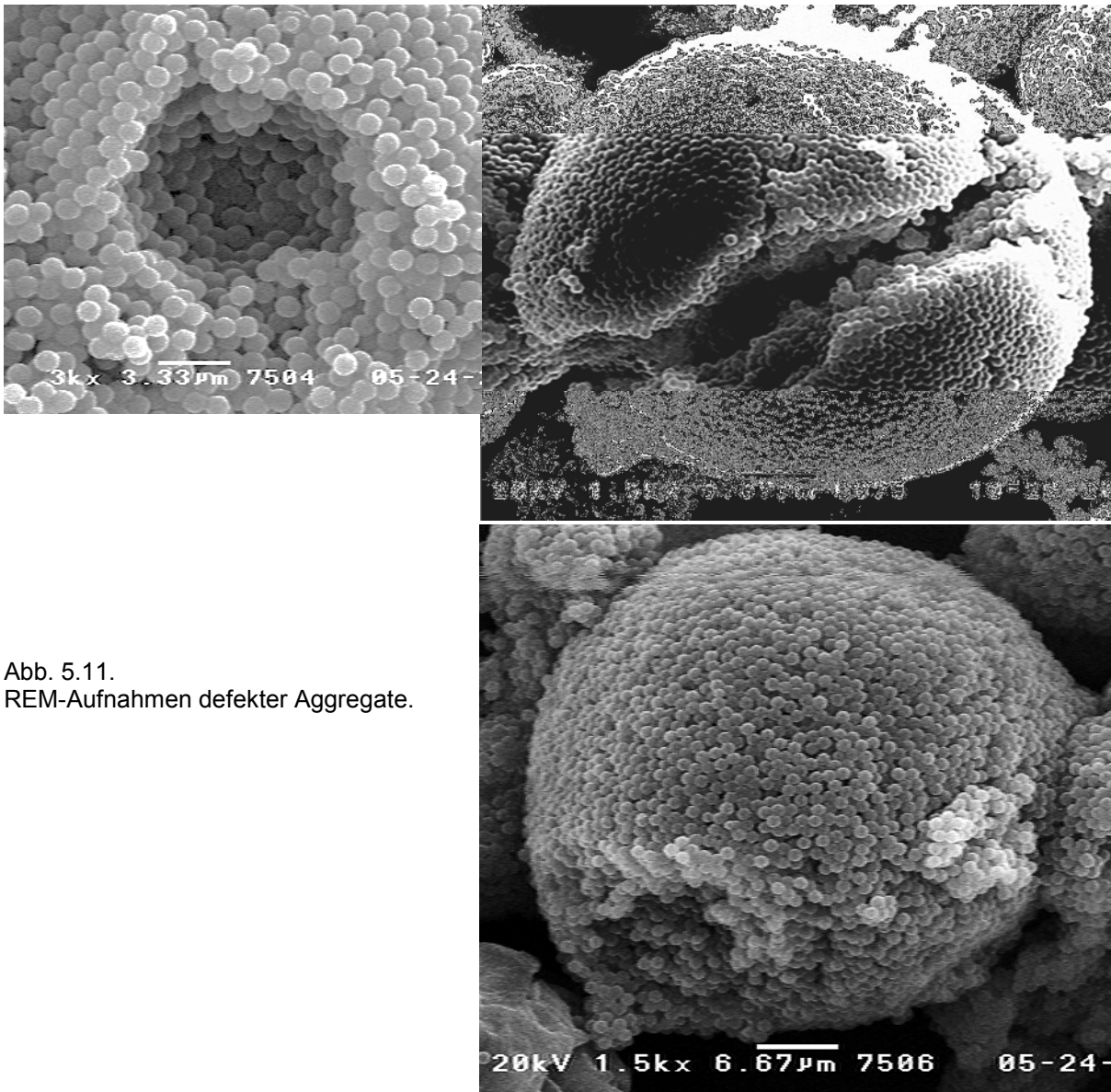
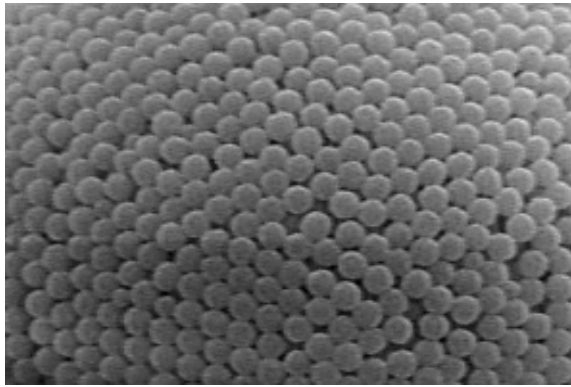


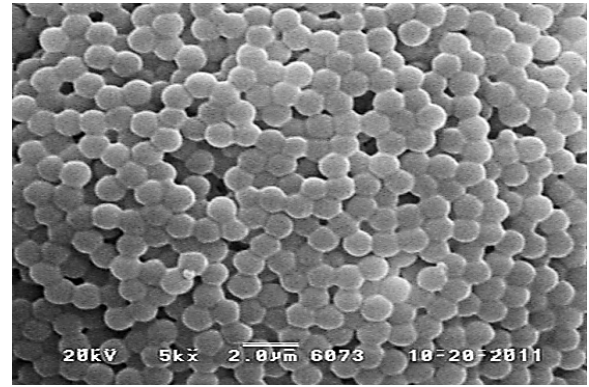
Abb. 5.11.
REM-Aufnahmen defekter Aggregate.

Leider zerbrachen diese Körner aber zu leicht. Sie überstanden Rakeltests beim 3D-Druck nicht. Deshalb war dieses Aggregatpulver nicht geeignet. Beim 3D-Druck werden Pulver gebraucht, deren Körner stabil bleiben, damit nichtbedrucktes Pulver, das abgesaugt wird, wieder eingesetzt werden kann.

Die Stabilität konnte verbessert werden, indem die Aggregate in einem schlechten Lösemittel wie Hexanol aufgenommen und bei erhöhter Temperatur angelöst wurden. Dabei versinterten die Mikroperlen miteinander (Abb. 5.12). Die Aggregate zerbrachen dann nicht mehr.



a



b

Abb. 5.12. REM-Aufnahmen der Mikroperlen (a) vor und (b) nach dem Anlösen in Hexanol.

Abbildung 5.13 zeigt das Auflösen von Einzelkörnern in HEMA. Zuerst wurde die Aggregatstruktur vom Lösemittel aufgebrochen und die einzelnen Mikroperlen freigesetzt, die sich dann ganz auflösten. Die Originalaggregate brachen in 10 min auf. Versintern gemäß Abb. 5.12 verlangsamte den Prozess aber so stark, dass er über 2 h brauchte. In beiden Fällen dauerte das Lösen der Mikroperlen dann noch weitere 2h. Diese Zeiten sind viel kürzer als die, die beim Auflösen von kompakten Körnern beobachtet wurden (Abb. 3.21). Dort war über ein Tag zum völligen Auflösen der Körner vonnöten. Damit bestätigten sich die Mechanismen in Abb. 3.23.

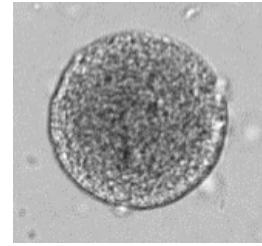
Das Präparationsverfahren von Aggregatkörnern aus Dispersionspartikeln ist in Abb. 5.14 zusammengefasst. Für den 3D-Druck ist aber festzustellen: Die originalen Aggregatkörner lösten sich schnell genug, zerbrachen aber beim Rakeln, während die versinterten Körner stabil blieben, sich aber zu langsam auflösten. Deshalb wurde versucht, mit einem anderen Präparationsverfahren schnell auflösbare, dabei aber stabilere Aggregatkörner zu erzeugen.

a

b

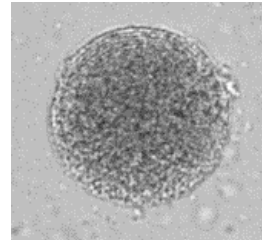
t = 0

t = 0



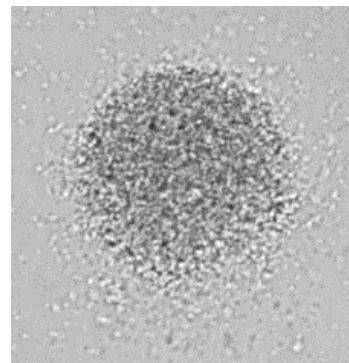
t = 5 min

t = 1 h



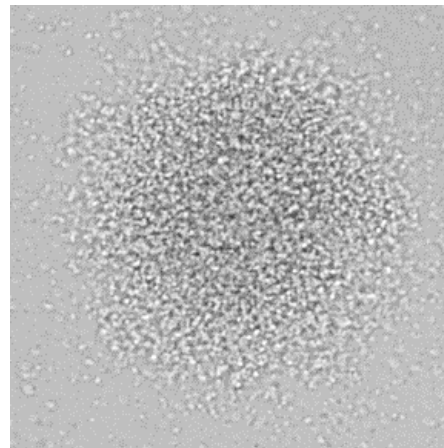
t = 7 min

t = 2.5 h



t = 10 min

t = 2.75 h



t = 3 h

t = 5 h

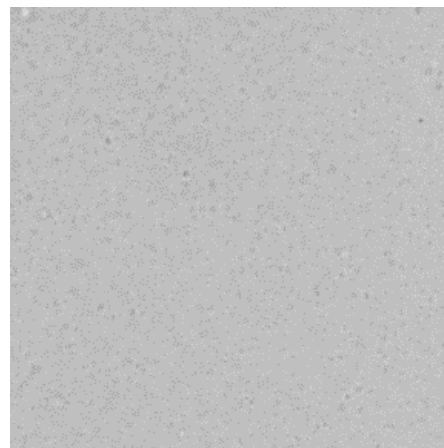


Abb. 5.13.
Lösen runder Aggregate in HEMA:
(a) Lösezeiten der originalen Körner,
(b) der versinterten Körner.

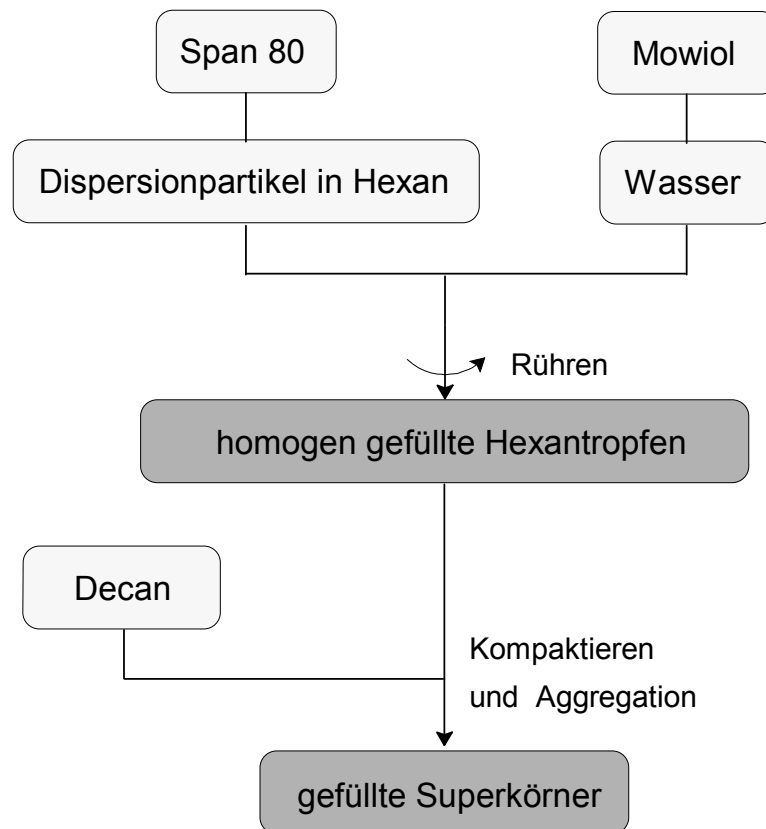


Abb. 5.14. Teilschritte der Präparation runder und gefüllter Superkörner aus Dispersionspartikeln.

5.3 Aggregatkörner aus Emulsionsperlen

Mikroperlen aus der Emulsionspolymerisation waren interessant. Zum einen sind sie viel kleiner als die Dispersionspartikel und lösen sich daher schneller auf, zum anderen bestand die Hoffnung, dass sich diese kleinen Partikel aufgrund der Elektrostatik zu stabileren Superkörnern aggregieren. Als Basis des neuen Verfahrens wurden die submikroskopischen Emulsionsperlen verwendet, deren Synthese in Kap. 5.1.2 beschrieben ist. Das Verfahren, angelehnt an eine Methode von *Velev et al.*^[143], ist in Abb. 5.15 dargestellt.

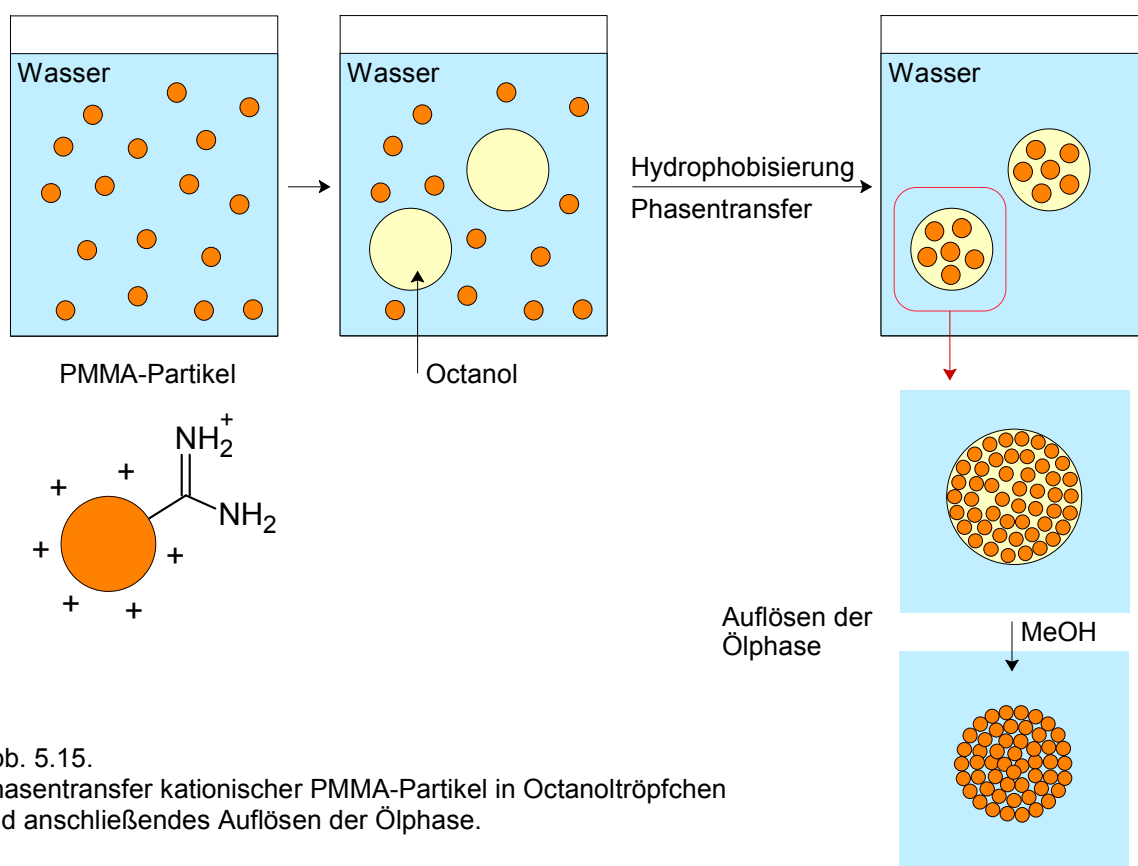


Abb. 5.15.
Phasentransfer kationischer PMMA-Partikel in Octanoltröpfchen und anschließendes Auflösen der Ölphase.

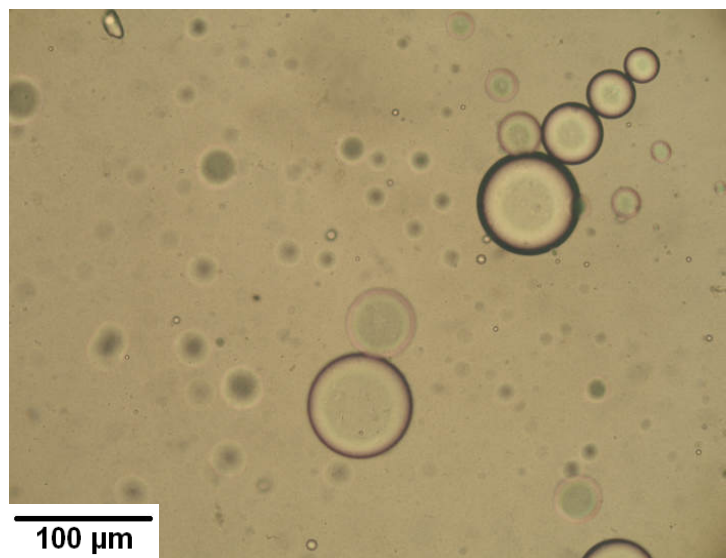
Das Prinzip unterscheidet sich grundlegend von dem in Abb.5.5. Vorgelegt wurde die wässrige Emulsion aus der Synthese. In ihr konnten die Mikroperlen nicht direkt zu runden Superkörnern aggregiert werden. Deshalb wurde der Latex mit Octanol versetzt, das im Wasser zu runden Tröpfchen verrührt wurde, die die Ölphase darstellten. Ziel war, die Perlen in diese Ölphase zu transportieren. Octanol ist im Gegensatz zu kurzkettigeren, hydrophileren Alkanolen kein Lösemittel für PMMA, erwies sich aber als noch hydrophil genug, um einen solchen Phasentransfer zu erlauben. Der Transfer

wurde dadurch ermöglicht, dass die kationischen Perlen mit dem anionischen Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) teilweise neutralisiert und damit hydrophober gestaltet wurden. Nach dem Phasentransfer wurden die Öltröpfchen mit einem Emulgator (Disponil FES 27) gegen Koaleszenz geschützt und anschließend mit Methanol als Phasenvermittler versetzt, wonach sie sich im Wasser auflösten.

Die Emulsionspolymerisation zur Synthese der PMMA-Mikropartikel wurde in Kap. 5.1.2 diesem Ablauf angepasst. Da Öltröpfchen in Wasser wegen spontaner Adsorption von Hydroxidionen immer negativ geladen sind^[152], wurden die Mikroperlen kationisch aufgeladen, damit sie zu den Öltröpfchen wandern. Um deren Oberfläche nicht mit Tensidmolekülen zu blockieren, wurden die Perlen zudem emulgatorfrei hergestellt.

Die LM-Aufnahme in Abb. 5.16 zeigt den wässrigen Latex mit Octanol-Tröpfchen vor dem Partikeltransfer vom Wasser ins Öl. Die einzelnen Mikroperlen sind mit einem Durchmesser von 250 nm zu klein, um sichtbar zu sein, sie trübten die Wasserphase aber sichtbar ein und resultierten in einer Braunfärbung.

Abb. 5.16.
Octanoltropfen (8 vol%) in der
wässrigen Latexdispersion
vor dem Partikeltransfer.



Um die PMMA-Partikel in die Ölphase zu transferieren, wurde ihre Ladung dann mit SDS gezielt verringert, damit sie durch die o/w-Grenzfläche treten können. Der Vorgang ist in Abb. 5.17 schematisch dargestellt.

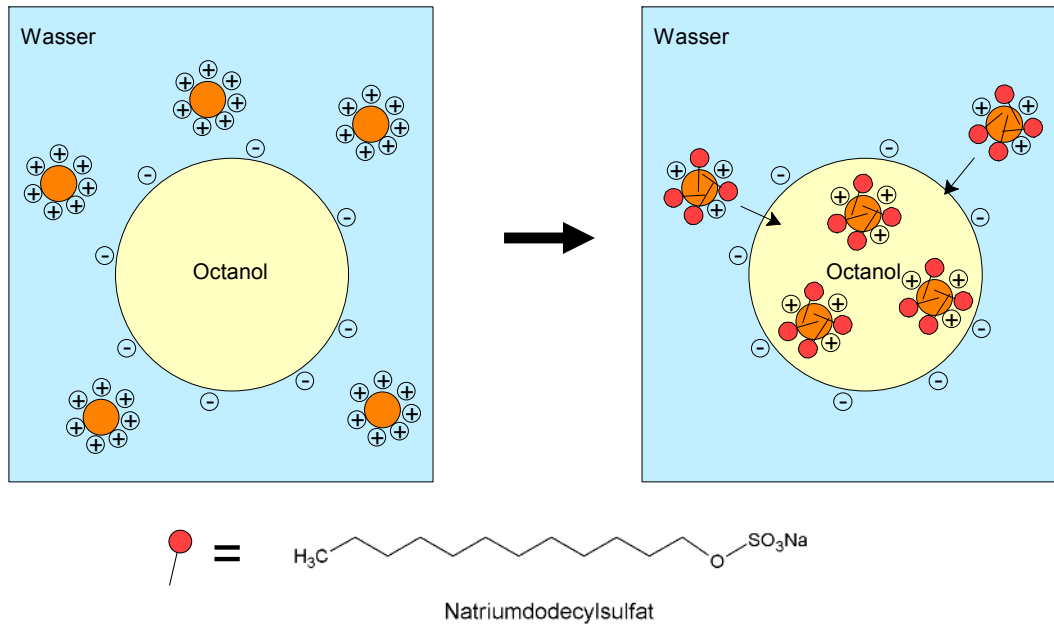


Abb. 5.17. Verringerung der Oberflächenladung durch Dodecylsulfat-Ionen und Partikeltransfer in die Ölphase.

Die Konzentration an SDS erwies sich aber als kritisch:

- Wurden 5×10^{-4} mol/L oder mehr SDS zugegeben, blockierte es die Grenzfläche und die PMMA-Partikel aggregierten im Wasser. Wie die LM-Aufnahme in Abb. 5.18 zeigt, blieben die Öltröpfchen klar und die Wasserphase war mit Aggregaten durchzogen
- Wurden 5×10^{-6} mol/L oder weniger SDS zugegeben, war es gar nicht wirksam.
- Optimal war hingegen eine SDS-Konzentration von 1×10^{-5} mol/L. Die Partikel besaßen dann eine ausreichende Restladung, die die Aggregation im Wasser verhinderte. Sie waren aber ausreichend hydrophob und gingen im Kontakt mit der Ölphase in diese über. In der LM-Aufnahme in Abb. 5.19 sieht man sie in den Öltröpfchen versammelt.

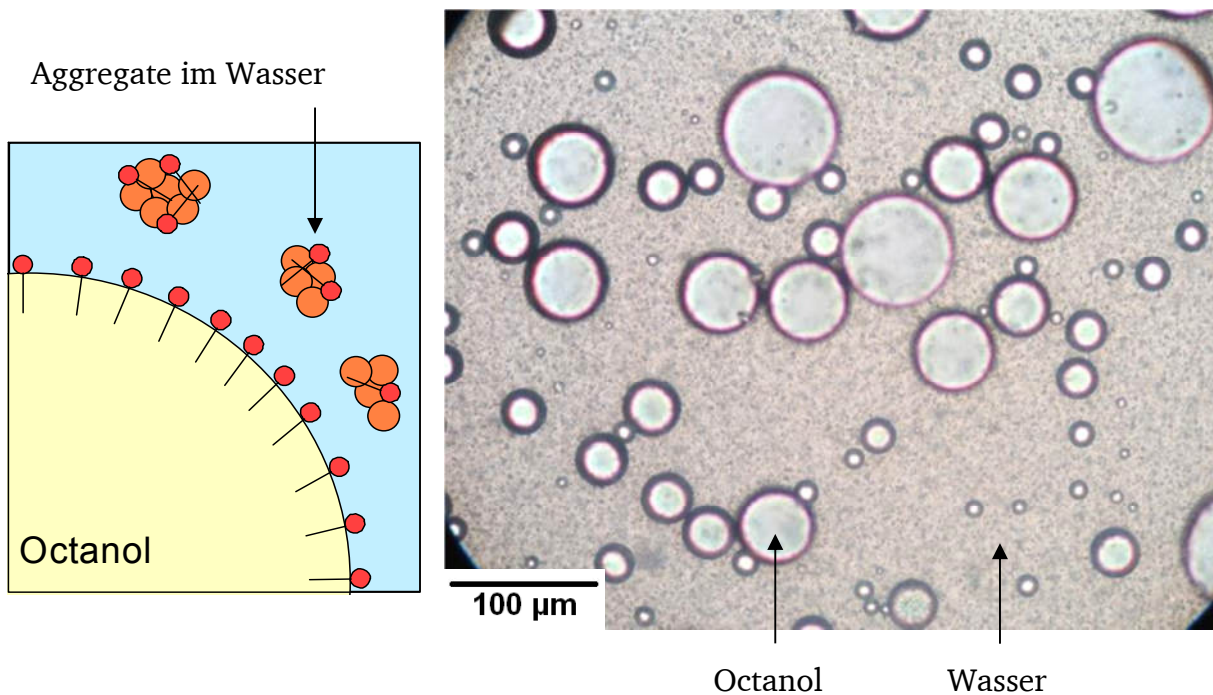


Abb. 5.18. Hydrophobisierung mit viel SDS:
Aggregation der Mikroperlen im Wasser ohne Phasentransfer.

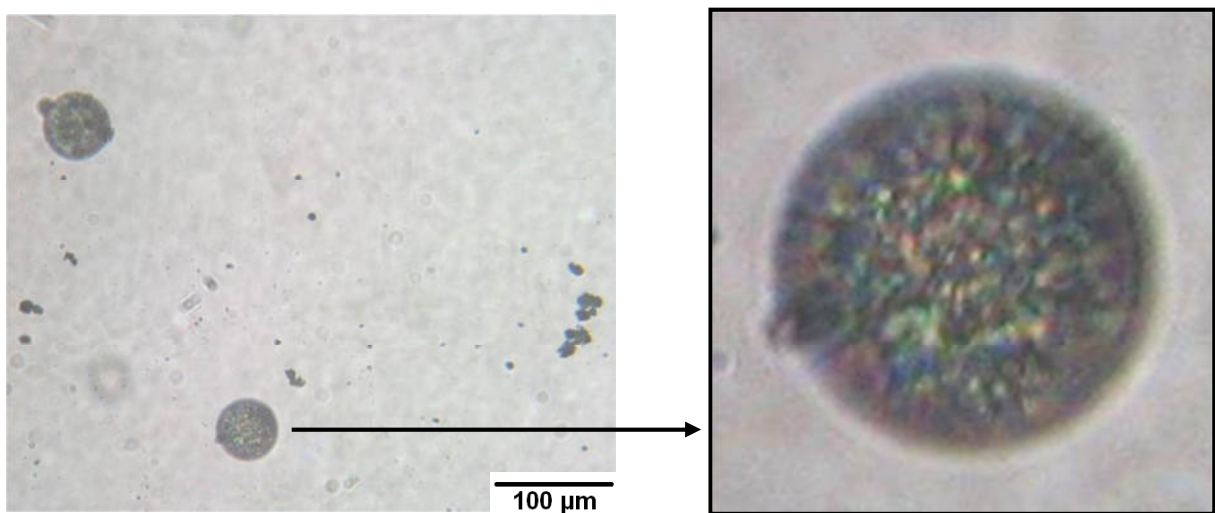


Abb. 5.19. Mikroperlen in den Öltröpfchen nach dem Phasentransfer.

Auflösen der Octanoltröpfchen mit Methanol und Trocknen der Dispersion führte zu runden Aggregatkörner wie in Abb. 5.20. Leider waren diese runden Körner aber stets von zahlreichen regellosen Aggregaten umgeben. Die Mikroperlen waren also in der Emulsion nicht vollständig in die Öltröpfchen hinüber gewandert. Zudem waren die runden Aggregatkörner nicht ebenmäßig mit PMMA-Partikeln gefüllt, sondern in

Form von lockeren Fraktalaggregaten. Die Körner waren deshalb sehr porös. Verglichen mit den Körnern in Kap. 5.2 (Abb. 5.10) ist die Innenstruktur dieser Körner ausgesprochen ungeordnet.

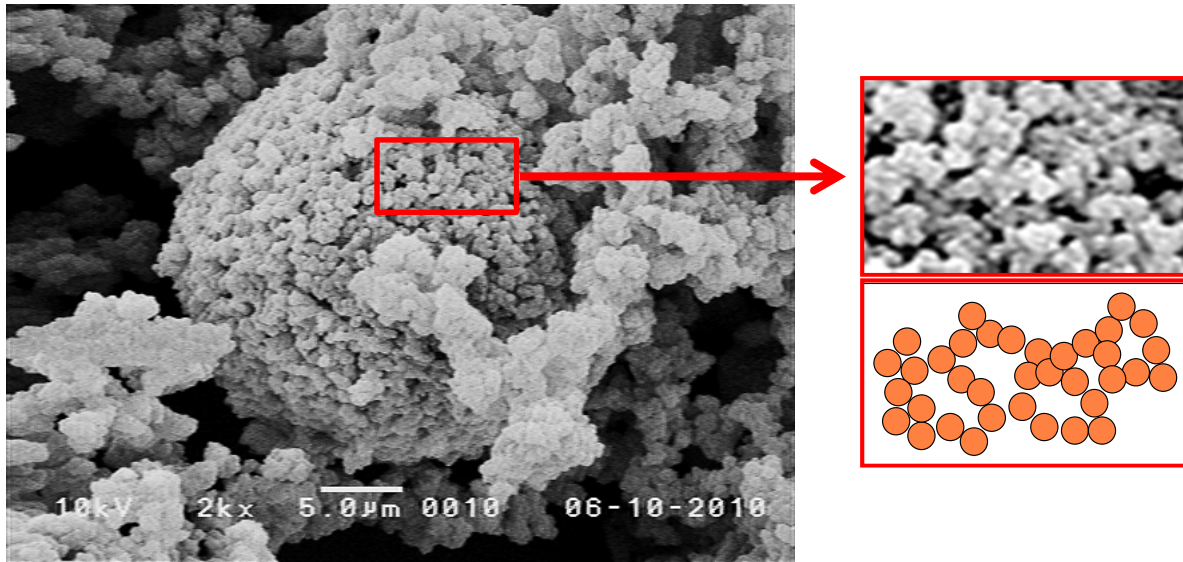


Abb. 5.20. REM: Rundes Pulverkorn und umgebene Partikelaggregate.

Dieser Misserfolg war auf die kolloidale Stabilität der Mikroperlen zurückzuführen. Offenbar aggregierten diese schon während des Phasentransfers und füllten die Öltröpfchen nur locker und schwammartig aus. Diese Fraktalaggregate waren in der LM-Aufnahme in Abb. 5.19 bereits zu erahnen. War in den Öltröpfchen kein Platz mehr, bildeten die Mikroperlen wie in Abb. 5.21 angedeutet dann in der Wasserphase regellose Aggregate aus, die das Produkt in Abb. 5.20 prägten.

Dann stellte sich heraus, dass man das anionische SDS durch den nichtionischen Emulgator Span80 (Abb. 5.22a) ersetzen kann. Wenn das Octanol mit 5 vol% Span80 versetzt wurde, gelang der Phasentransfer mühelos in Sekunden. Abb. 5.22b zeigt eine milchige partikelhaltige Wasserphase und eine darauf aufschwimmende Octanolphase ohne Span80.

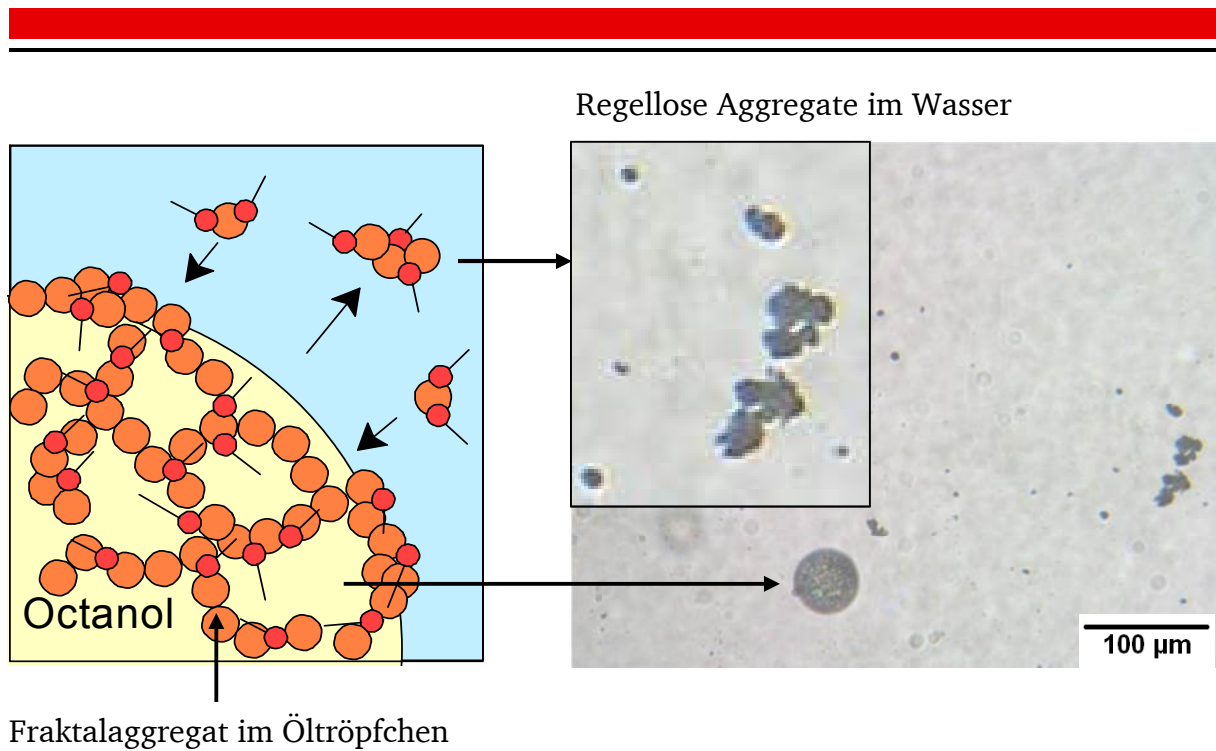


Abb. 5.21. Ausbildung runder Fraktalaggregate im Öl und regelloser Aggregate im Wasser.

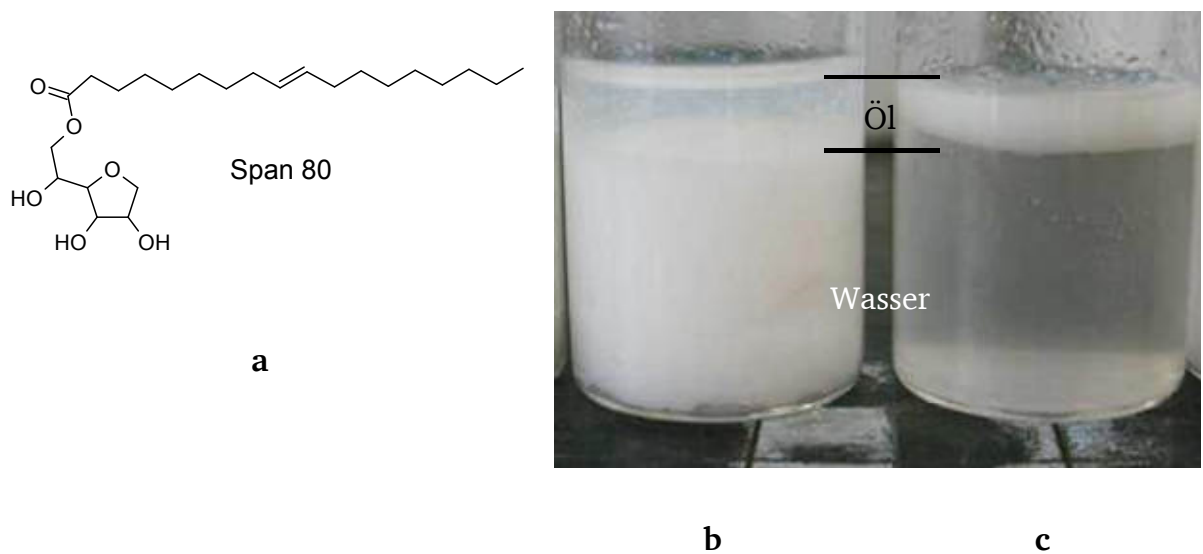


Abb.5.22. Phasenübergang mit Span80 in der Ölphase:
 (a) Struktur von Span80, (b) partikelhaltige Wasserphase vor dem Phasentransfer,
 (c) klare Wasserphase und partikelhaltige Ölphase nach dem Phasentransfer.

Wurden die getrennten Phasen durch Schütteln gemischt, blieb die Wasserphase trüb, die Mikroperlen gingen also nicht in die Ölphase über. Mit Span80 lief der Phasentransfer wunschgemäß ab, die Octanolphase nahm die Mikroperlen auf (Abb. 5.22c). Span80 besetzte offenbar die Öl-Wasser Grenzfläche und zog die Mikroperlen trotz ihrer Ladung in die Ölphase. In den Öltröpfchen entstanden dann aber wiederum Fraktalaggregate wie in Abb. 5.23.

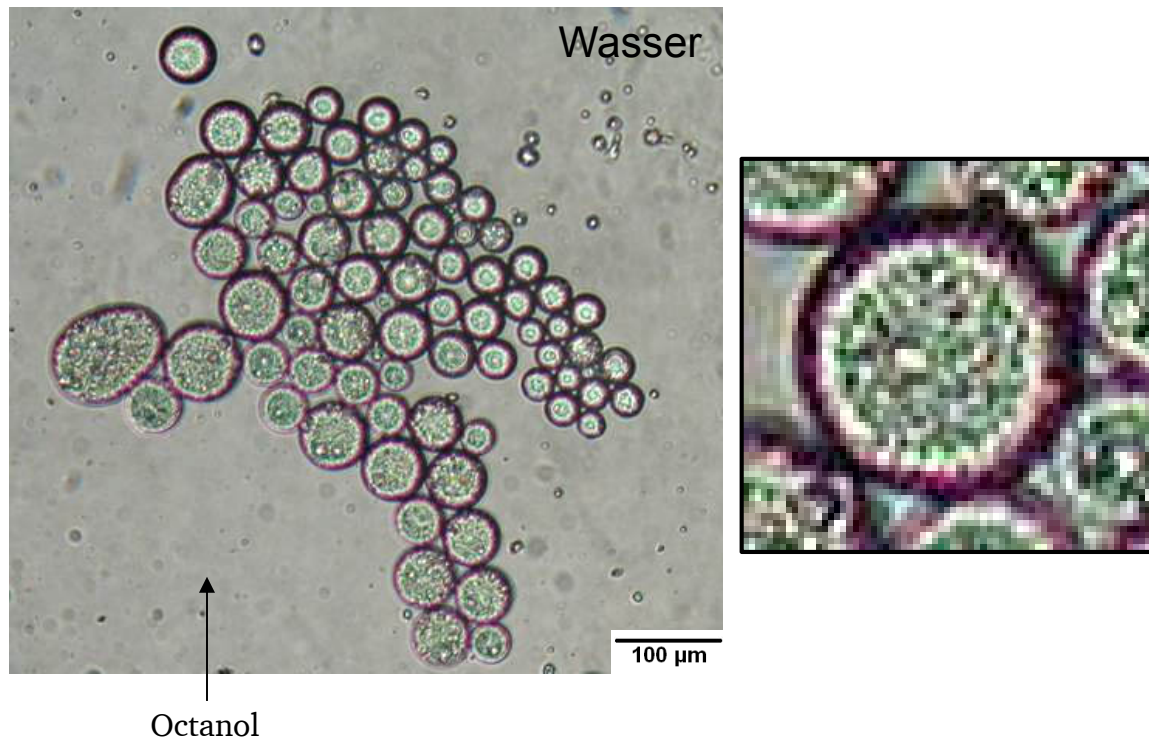
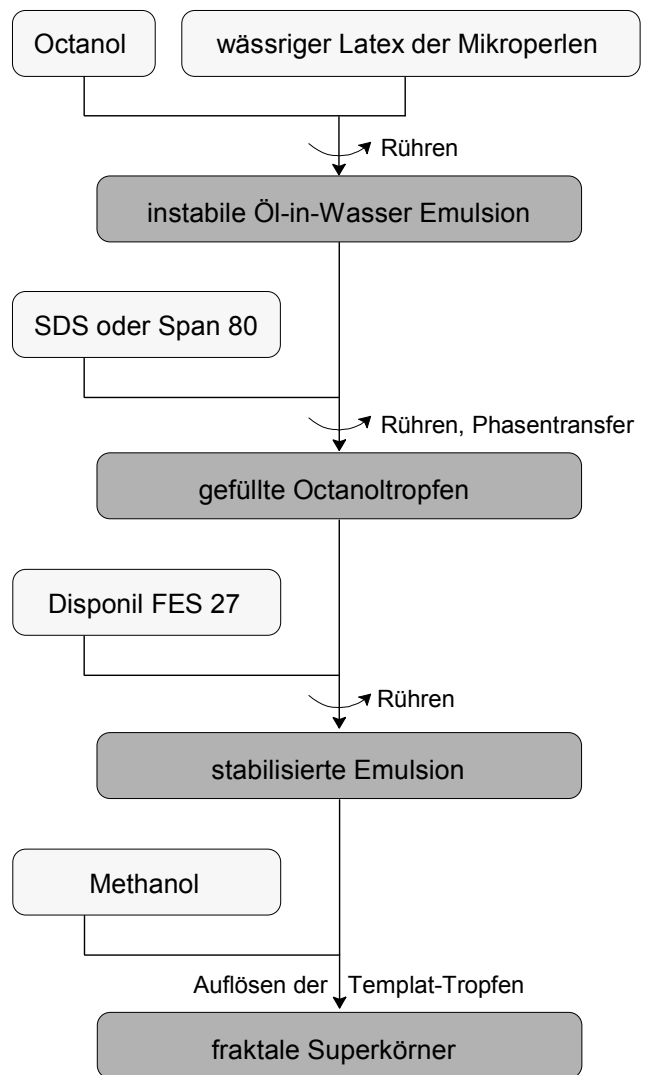


Abb. 5.23. LM-Aufnahme fraktal gefüllter Octanoltröpfchen mit Vergrößerung.

Die Teilschritte des Verfahrens sind in Abb. 5.24 nochmals zusammengefasst.

Es blieb festzuhalten: Das Verfahren, basierend auf den Mikroperlen aus der Emulsionspolymerisation, brachte gegenüber dem auf Mikroperlen aus der Dispersionspolymerisation in Kap. 5.2 nur Nachteile mit sich. Der Verdacht bestand, dass die Emulsionsperlen mehr dazu tendierten, aneinander zu haften und deshalb vorzeitig irreversibel miteinander zu aggregieren. Um diese These zu prüfen, wurde das Verfahren nochmals durchgeführt, diesmal aber mit vernetzten Emulsionsperlen, die nicht aneinander haften konnten (Kap. 5.1.2, EP2).

Abb. 5.24.
Teilschritte der Präparation fraktaler
Superkörner, ausgehend vom
wässrigen Latex aus der
Emulsionspolymerisation (EP1).



5.4 Aggregation vernetzter Emulsionsperlen

Hochvernetzte Mikrogelpartikel aggregieren bekanntermaßen nicht in guten Lösemit-
teln, da Polymerketten an ihrer Oberfläche aufquellen und die Partikel sterisch ab-
schirmen.^[153] Daher wurde das Aggregationsverfahren mit den vernetzten PMMA-
Perlen aus der Emulsionspolymerisation EP 2 wiederholt. Die vernetzten Mikroperlen
waren ebenso groß wie die unvernetzten und ihr wässriger Latex war ebenso stabil
wie bei den unvernetzten Perlen. Als gut lösende Ölphase wurde hier anstatt Octanol
MMA gewählt, das mit Span 80 versetzt und dann dem Latex zugegeben wurde. Die
LM-Aufnahme (Abb. 5.25) zeigt MMA-Tröpfchen, die nach dem Phasentransfer die
vernetzten Mikroperlen enthalten. Im Vergleich zur LM-Aufnahme in Abb. 5.19 (Kap.
5.3) waren keine Aggregate in der Ölphase erkennbar.

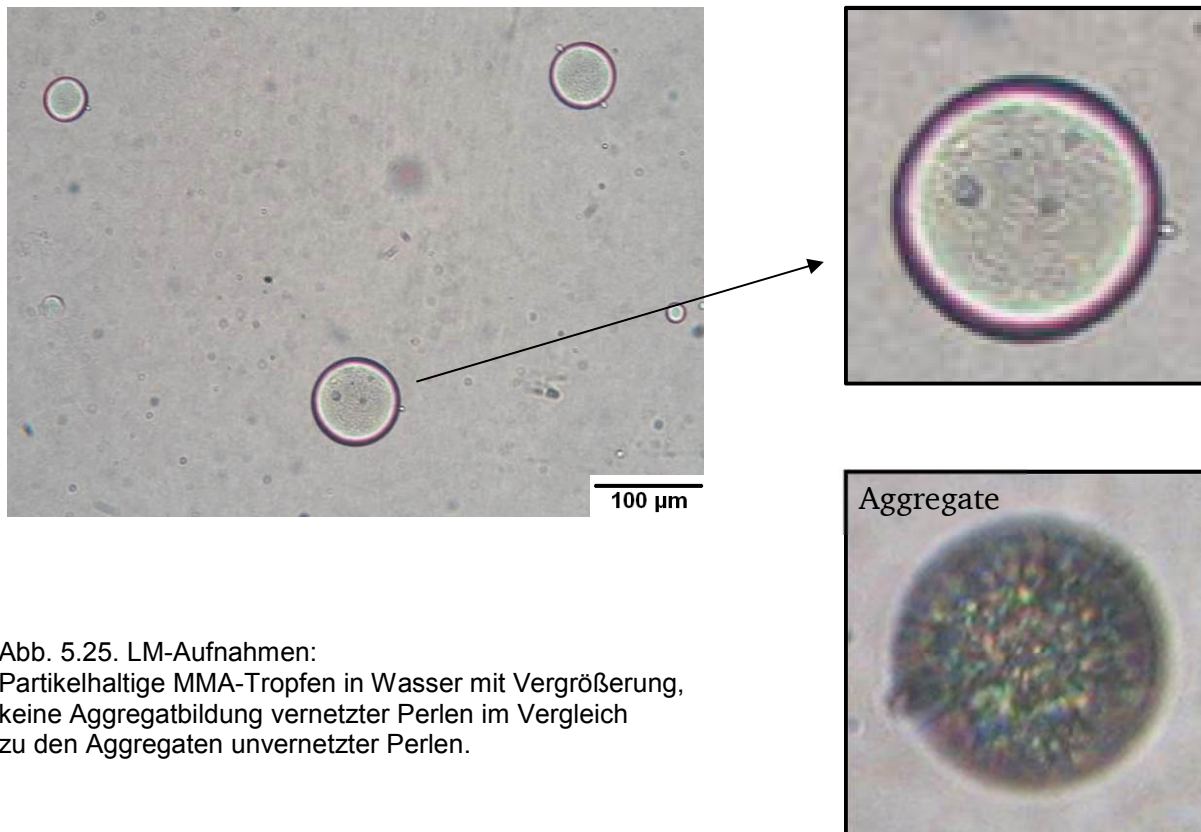


Abb. 5.25. LM-Aufnahmen:
Partikelhaltige MMA-Tropfen in Wasser mit Vergrößerung,
keine Aggregatbildung vernetzter Perlen im Vergleich
zu den Aggregaten unvernetzter Perlen.

Wurden die MMA-Tröpfchen dann mit Methanol aufgelöst, verblieben nach dem
Trocknen nur regellos gebaute Aggregate anstatt von großen Superkörnern
(Abb. 5.26), gerade weil die Mikroperlen beim Phasentransfer keine Fraktalaggregate
aufgebaut hatten. Daraufhin wurden die MMA-Tröpfchen nicht mehr einfach aufge-
löst, sondern vorher in der Emulsion kompaktiert. Dies ist in Abb. 5.27 dem direkten

Auflösen gegenüber gestellt. Die Mikroperlen wurden in den Tröpfchen durch kontrollierten Entzug des MMA so aufkonzentriert, bis sie sich zu Aggregaten zusammenlagern mussten.

Abb. 5.26.
LM-Aufnahme unförmiger Aggregate nach dem Auflösen der MMA-Tropfen mit Methanol.

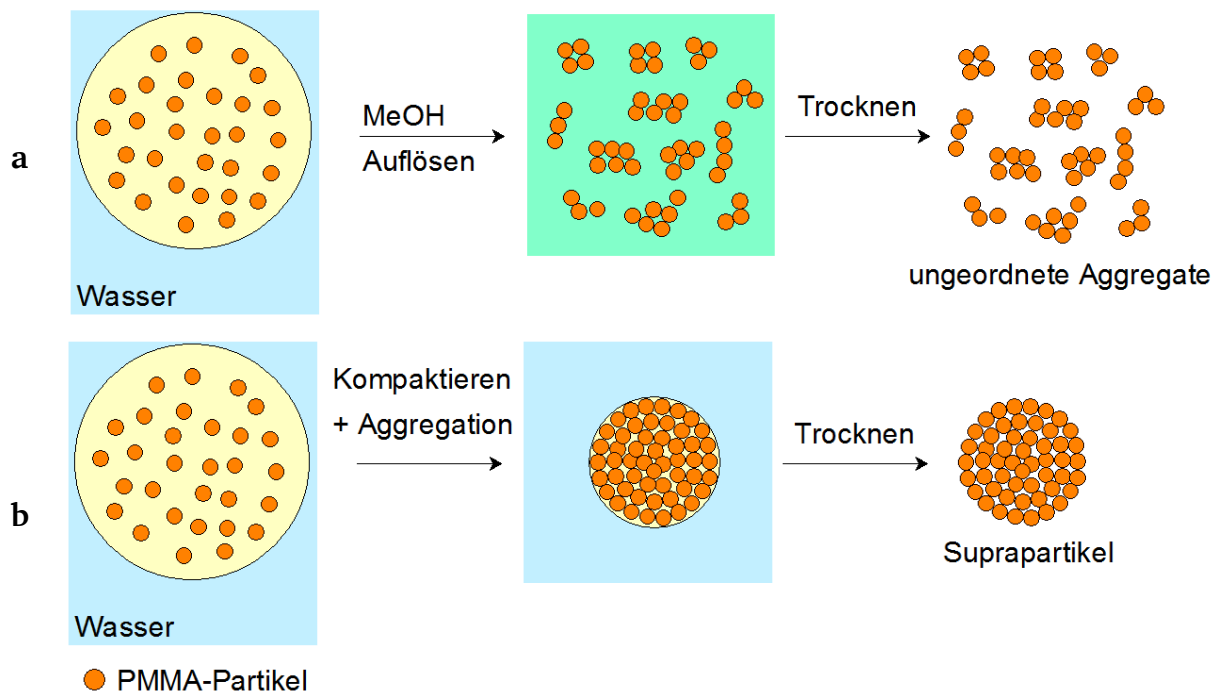
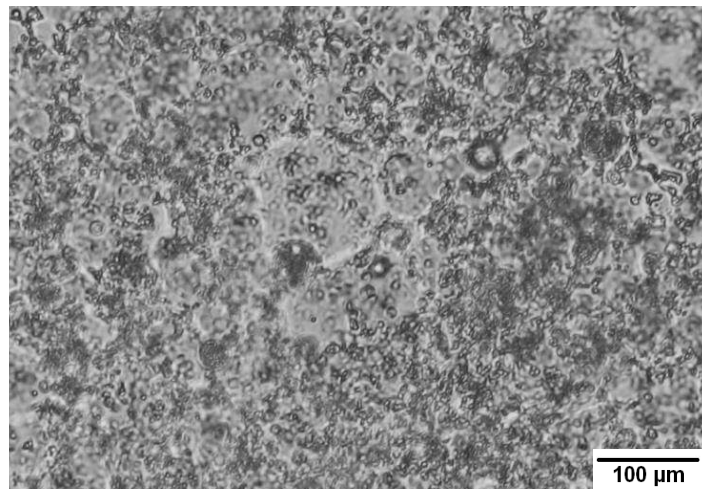
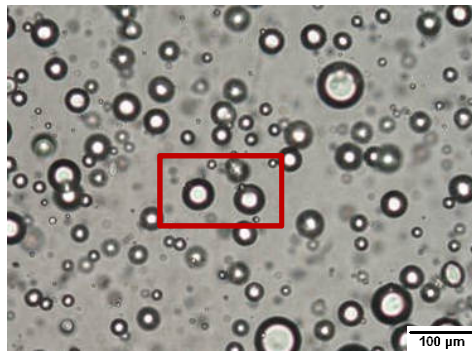
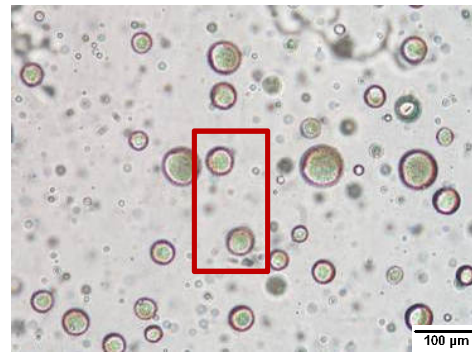


Abb. 5.27. (a) ungeordnete Aggregation beim Auflösen der Ölphase, (b) Kompaktieren der Ölphase und geordnete Aggregation der Mikroperlen.

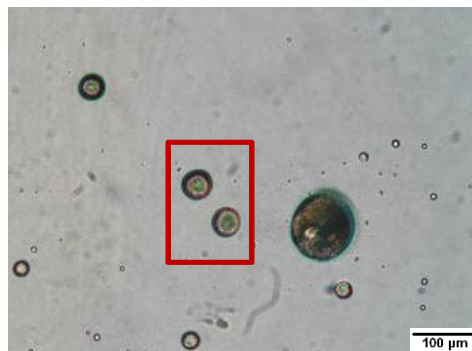
Das MMA konnte auf zwei Weisen abgezogen werden: Entweder ließ man es allmählich abdunsten oder man nahm es mit Decan auf. Die LM-Aufnahmen in Abb. 5.28 zeigt das langsame Abdunsten der Ölphase. Die zunächst klaren Tropfen wurden stetig opaker, was die Entstehung der Aggregate andeutete. Der Prozess dauerte 1 h. Wurden stattdessen Decantropfen zugegeben, lief dieser Prozess dagegen in 1 min. ab.



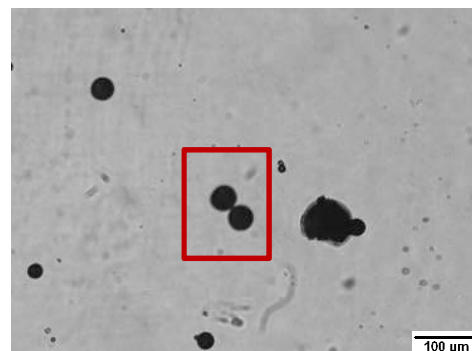
t = 0 min



t = 10 min

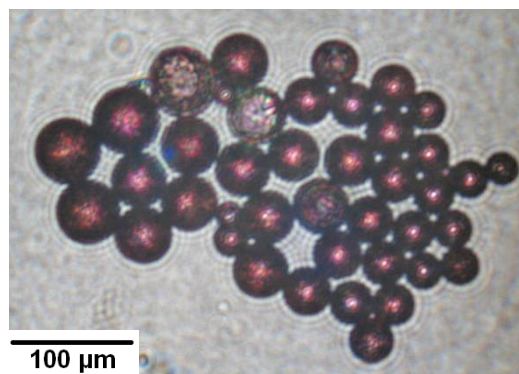


t = 30 min

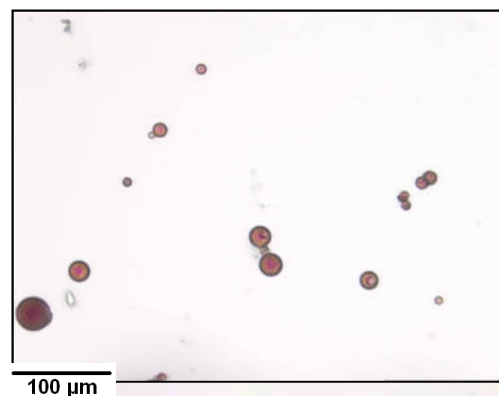


t = 60 min

Abb. 5.28. Verlauf der Aggregation in eindunstenden Öltropfen.



a



b

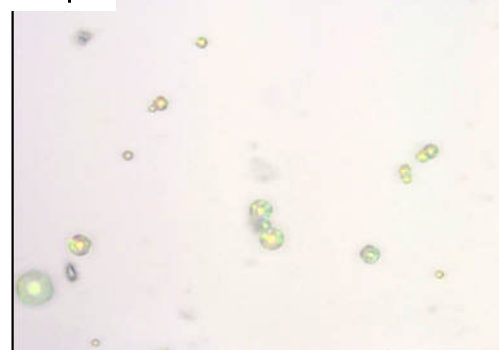


Abb. 5.29.
Runde Aggregatkörner im LM:
(a) Durchlicht
(b) Auflicht.

Diese kontrollierte Aggregation durch Kompaktieren führte nach dem vollständigen Trocknen zu Kugelkörnern, die in den LM-Aufnahmen in Abb. 5.29 zu sehen sind. Im

Durchlicht erschienen die Körner rot, unter Auflicht grün. Die REM-Aufnahmen in Abb. 5.30 erklären diese Farben. Die Partikel aggregierten in perfekter Ordnung in kristallinen Schichten. Die Farben in Abb. 5.16 werden von der selektiven Reflektion des eingestrahnten Weißlichts an den Gitterebenen der kristallinen Kugelpackung der Perlen hervorgerufen. Die spezielle Optik dieser kolloidalen Kristalle wird in anderen Arbeiten des Instituts seit Jahren erforscht.^[154, 155]

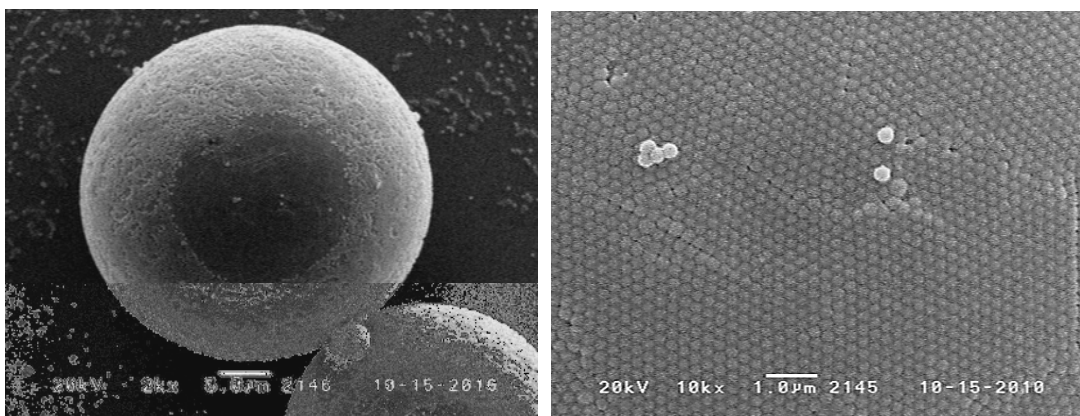


Abb. 5.30. REM-Aufnahme sphärischer Aggregate mit Vergrößerung der Oberfläche.

Die Superkörner in Abb. 5.30 ähneln sehr denen in Abb. 5.10. Sie sind kugelförmig und in dichtester Packung aus Mikroperlen zusammengesetzt, die sogar noch besser geordnet sind als in Abb. 5.10. Die Superkörner aus Dispersionsperlen waren hoch fragil, wogegen hier aus den kleineren Emulsionsperlen mechanisch stabilere Aggregate erzeugt werden konnten. Sie hielten dem Druck mit einem Spatel besser stand, nur selten wurden aufgebrochene Körner wie in Abb. 5.31. beobachtet. Diese gaben je-

doch den Blick auf einen hohlen Kern im Inneren der Aggregate frei mit einem überraschenden Ergebnis: Die Körner waren nicht homogen und dicht gefüllt, sondern bestanden aus einer hoch geordneten, aber nur wenige μm dünnen Schale, die einen großen Hohlraum umschloss. Dies ist ein Strukturprinzip, das von Colloidosen bekannt ist.^[156, 157]

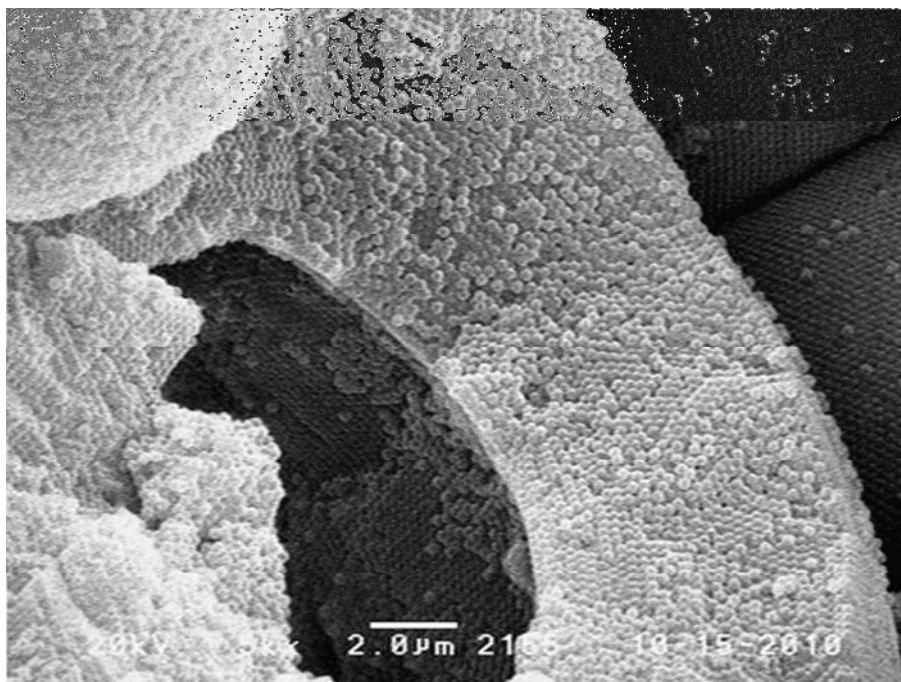
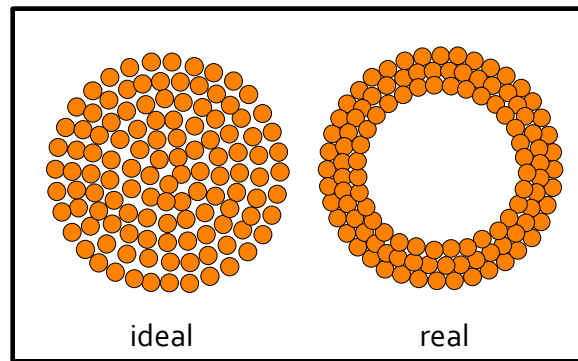


Abb. 5.31. REM-Aufnahme und Schema des realen Aufbaus mit hohlem Kern und Partikelschale im Vergleich zum idealen Aufbau.

Vermutlich wurde dieser Effekt von der Ladung der Mikroperlen hervorgerufen. Die Perlen waren anfangs homogen in den Öltropfen verteilt, dann drifteten sie beim Entfernen des Öls aber offenbar wegen ihrer kationischen Ladung zur Oberfläche, also zur negativ geladenen o/w-Grenzfläche (Abb. 5.32).

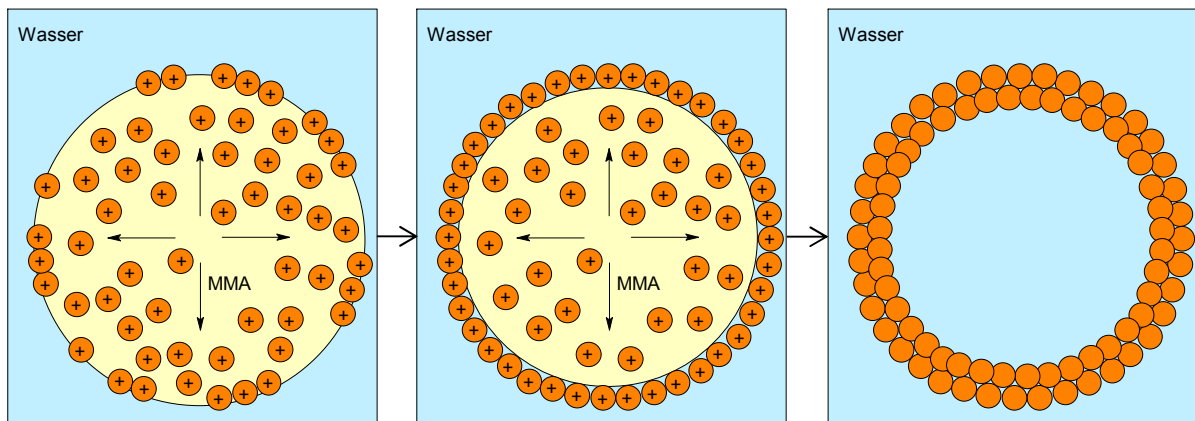


Abb. 5.32. Geladene Primärpartikel aggregieren beim Abdunsten des Öls an der Öl-Wasser-Grenzfläche und bilden eine Partikelschale aus.

Das Verfahren mit den vernetzten Emulsionsperlen ist in Abb. 5.33 zusammengefasst. Festzustellen ist, dass mit den Mikroperlen aus der Emulsionspolymerisation keine dicht gefüllten Aggregatkörner hergestellt werden konnten. Problematisch waren ihre kolloidalen Eigenschaften. Ihretwegen gelangen nur Körner, die entweder zu locker mit Mikroperlen gefüllt waren oder einen Hohlkern aufwiesen. In beiden Fällen verbat die hohe Porosität der Superkörner einen Einsatz im 3D-Druck.

Die sterisch stabilisierten Dispersionsperlen zeigten diese Probleme in Kap 5.2 nicht, die Aggregate aus ihnen waren aber viel zu instabil.

Zu diesem Zeitpunkt mussten die Aggregatkörner leider aufgegeben werden, nicht zuletzt, weil sich ihre Präparation als zu aufwändig erwiesen hatte, um wirtschaftlich große Pulvermengen für den 3D-Druck herzustellen. Besser geeignet war die Methode der Suspensionspolymerisation. Mit ihr konnten die vorgestellten Mikroblend-Pulver (MB, Kapitel 3.2.4.2) in ausreichender Menge hergestellt werden. Die Synthesen, Pulvereigenschaften und die Anwendung der neuartigen Pulver im 3D-Druck werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

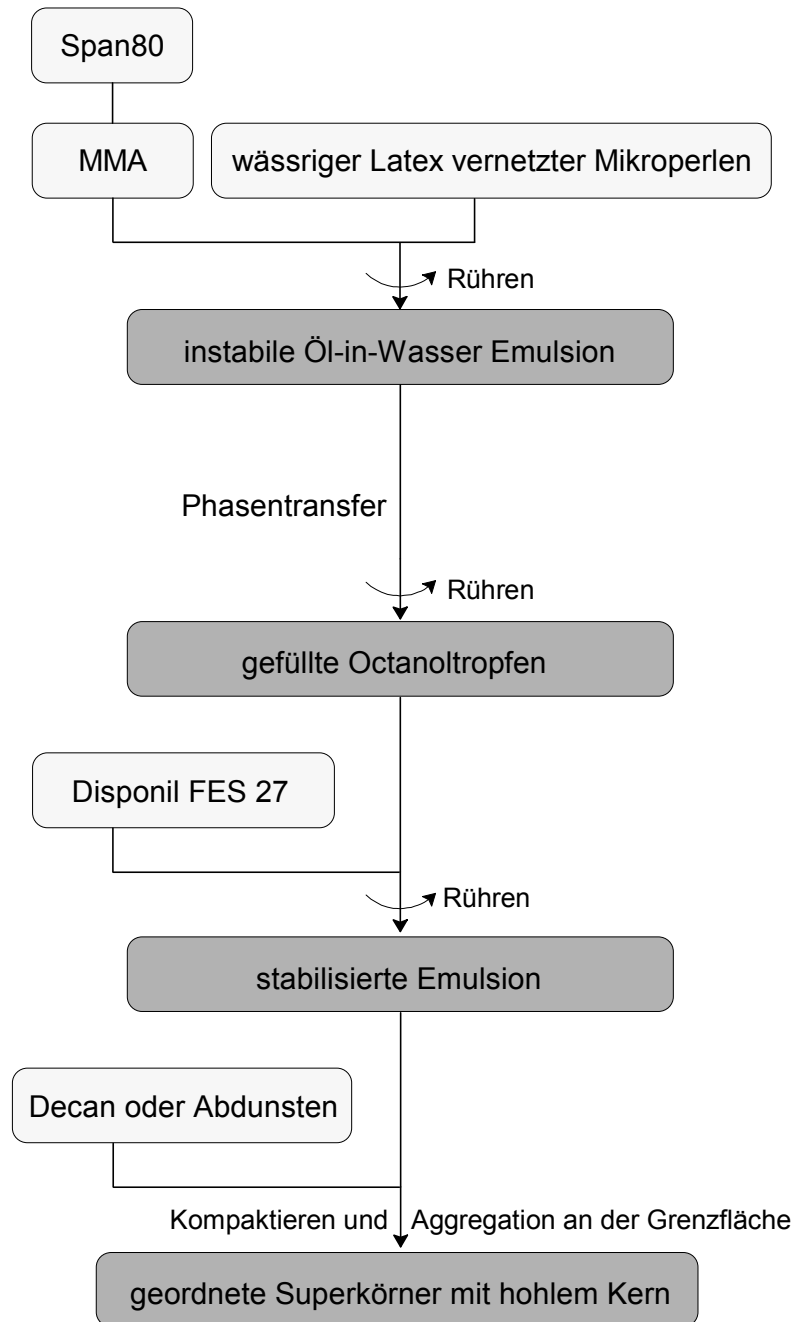


Abb. 5.33.
Teilschritte der Präparation von
hohlen Superkörnern, ausgehend
von vernetzen Emulsionsperlen.

6 MB1-Pulver

Bei den MB-Pulvern (Kap. 3.2.4.2) wurden die PMMA-Körner der Suspensionsperlen mit Mikrodomänen eines Elastomeren durchsetzt. Diese sollten dafür sorgen, dass sich die Körner schneller auflösen. Die elastomere Zweitkomponente sollte später zudem dafür sorgen, dass die 3D-Druckprodukte schlagfester sind als PMMA selbst. Dieser Effekt von Elastomeren in Thermoplasten ist seit langem bekannt.^[158-163]

In Kap. 6-9 werden verschiedene Varianten von Körnern mit diesem thermoplastisch-elastomeren Aufbau vorgestellt. Im Folgenden wird der Typ MB1 mit der Struktur in Abb. 6.1 beschrieben.

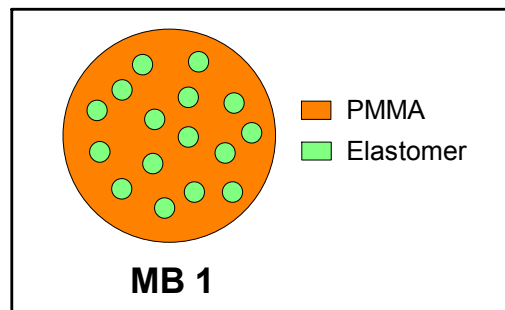


Abb. 6.1 Schematischer Aufbau eines MB1-Pulverkorns.

6.1 Synthese des MB1-Pulvers

Das PMMA-Referenzpulver Polypor (Abb. 1.16) wurde nach Abb. 6.3 modifiziert. Das Monomer eines Elastomeren wurde in die PMMA-Perlen eingequollen und dann auspolymerisiert. Wichtige Faktoren waren die Art des Monomers, sein Anteil (gew% bezogen auf die Pulvermasse), seine Kompatibilität mit PMMA und die Quellzeit t_{quell} . So entstand ein elastomermodifiziertes PMMA-Pulver.

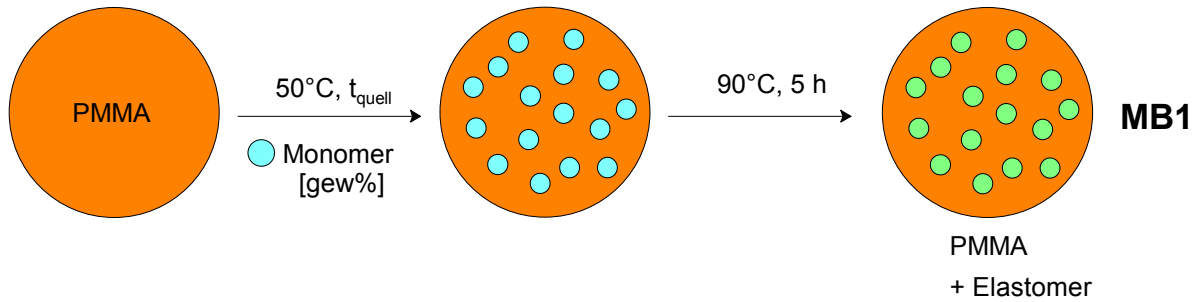


Abb. 6.2. Monomer wird in PMMA-Perlen eingequollen und auspolymerisiert.

Da die Lösezeit von Polymeren nach Kap. 3.2.4 mit ihrer Glasübergangstemperatur T_g sinkt, eignen diese sich zum Maßstab der Monomerenwahl. In Tab. 6.1 sind die Glasübergangstemperaturen der Polymeren verschiedener (Meth)Acrylate angegeben. Für das MB1-Pulver wurde n-Butylacrylat (BA) mit $T_g = -55^\circ\text{C}$ gewählt, das ein gutes Lösemittel für PMMA ist.

Tab. 6.1 Monomere und Glasübergangstemperaturen ihrer Polymere.

Name	Abkürzung	T_g des Polymers [$^\circ\text{C}$]
n-Butylacrylat	BA	-55
Ethylacrylat	EA	-20
n-Butylmethacrylat	n-BMA	20
Propylmethacrylat	PMA	35
Tetrahydrofurfurylmethacrylat	THFMA	40
i-Butylmethacrylat	i-BMA	53
Benzylmethacrylat	BzMA	54
Hydroxyethylmethacrylat	HEMA	55
Ethylmethacrylat	EMA	65

Das Syntheseverfahren ist in Abb. 6.3 dargestellt. Zunächst wurde das Pulver mit einem Feststoffanteil von 20 gew% in Wasser redispergiert. Mit 1.3 gew% carboxylfunktionalisiertem PVA (Poval KL-318 [25-88], Kuraray) wurden die Pulverkörner vor Aggregation geschützt. Da schnelle Zugabe des Monomers BA dennoch zur Aggregation führte, wurde das BA, mit 0.5 gew% BPO versetzt, langsam in 80 min bei 50°C in die gerührte Suspension getropft. Dann begann die Quellzeit t_{quell} , in der das Monomer in die Perlen quoll. Anschließend wurde das Monomer über 5 h bei der Temperatur $T_{\text{poly}} = 90^\circ\text{C}$ auspolymerisiert. Nach der Polymerisation wurde das MB1-Pulver, also das PBA-modifizierte Pulver, mehrmals in Wasser gewaschen, getrocknet und zur Verbesserung der Rieselfähigkeit mit 0.2 gew% Aerosil OX-50 (Evonik) versetzt. Von den

fertigen MB1-Perlen wurden Dünnschnitte angefertigt und elektronenmikroskopisch charakterisiert.

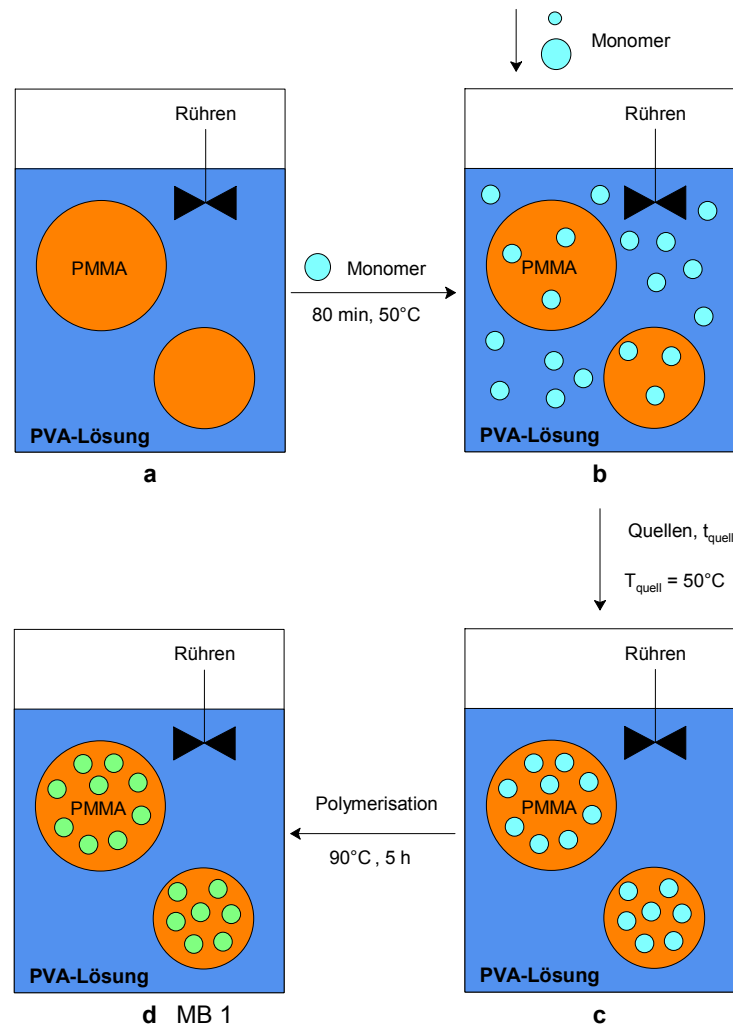


Abb. 6.3. Syntheseschritte des MB1-Pulvers:
 (a) redispergierte Pulverkörner, (b) Zutropfen des Monomers,
 (c) Monomer in den Perlen und (d) Endprodukt nach der Polymerisation.

Das Monomer BA quoll nur langsam in die PMMA-Perlen ein. Die Anteile an Monomer und die Quellzeiten t_{quell} sind in Abb. 6.4 zusammengefasst. Die grünen Balken beschreiben Produktperlen, die erkennbare PBA-Domänen enthielten, die grauen Balken dagegen Perlen ohne solche Domänen. Diese Domänen entstanden erst nach Quellzeiten > 14 h bei Monomeranteilen > 25 gew%.

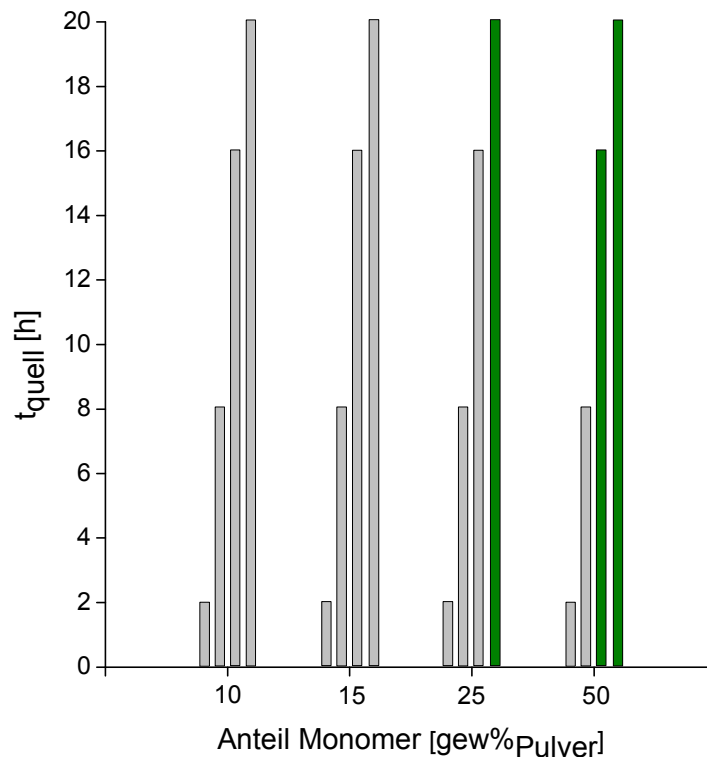


Abb. 6.4. Syntheseversuche MB1: Quellzeiten t_{Quell} und Monomeranteile, (Grün markierte Versuche führten zu PBA-Domänen im Pulver).

Die TEM-Aufnahme in Abb. 6.5 demonstriert den unveränderten Aufbau einer mit 15 gew% BA modifizierten und 20 h lang gequollen PMMA-Perle. Sie ist so homogen wie eine Originalperle des Polypor-Pulvers.

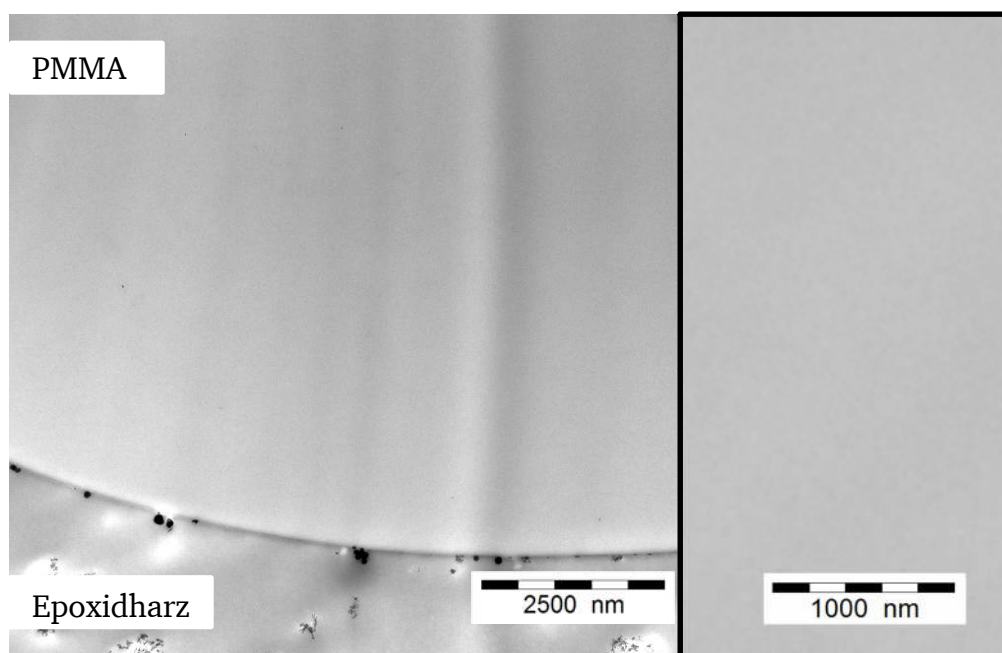
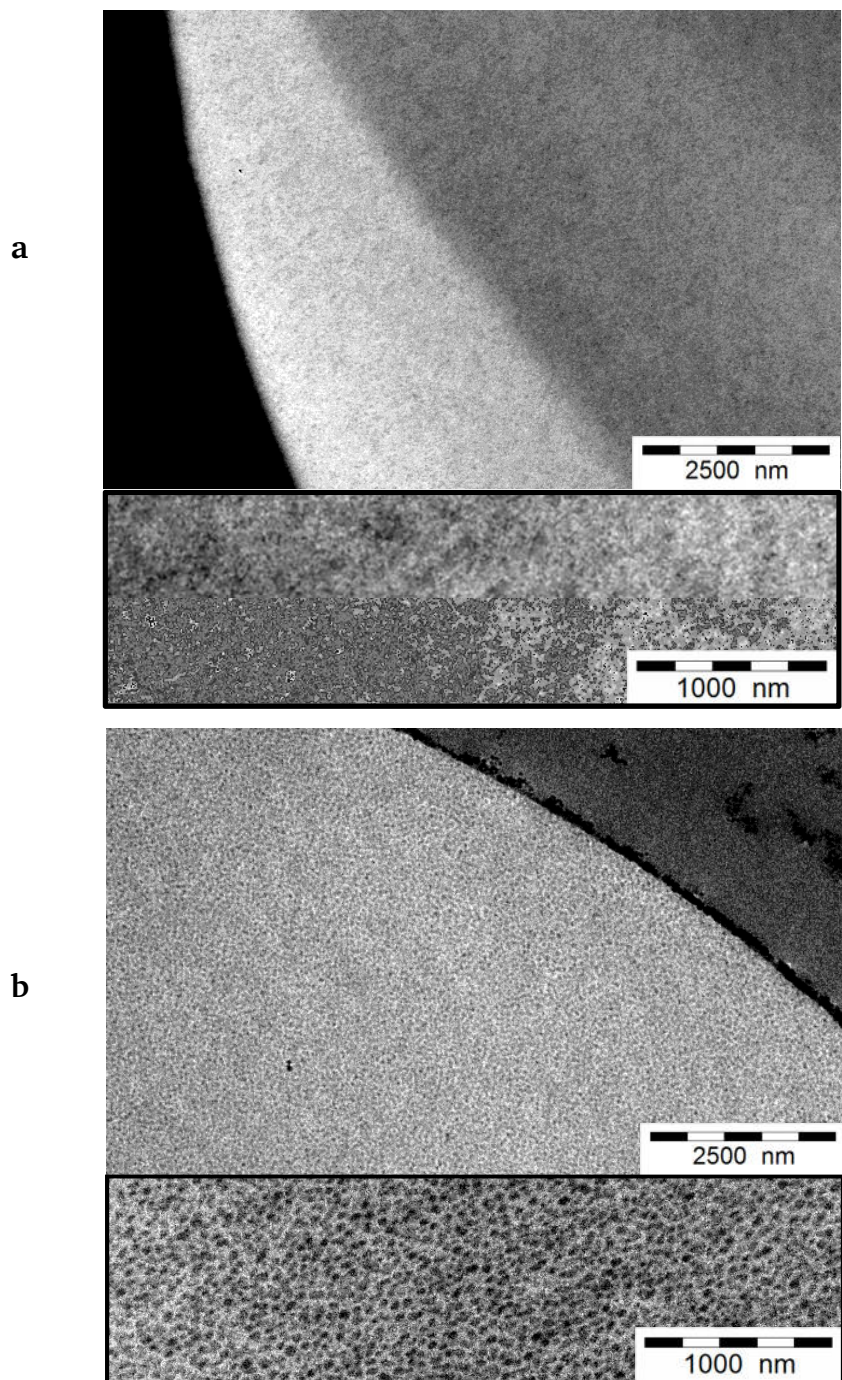


Abb. 6.5. Dünnschnitt einer nicht modifizierten PMMA-Perle im TEM, eingebettet in Epoxidharz.

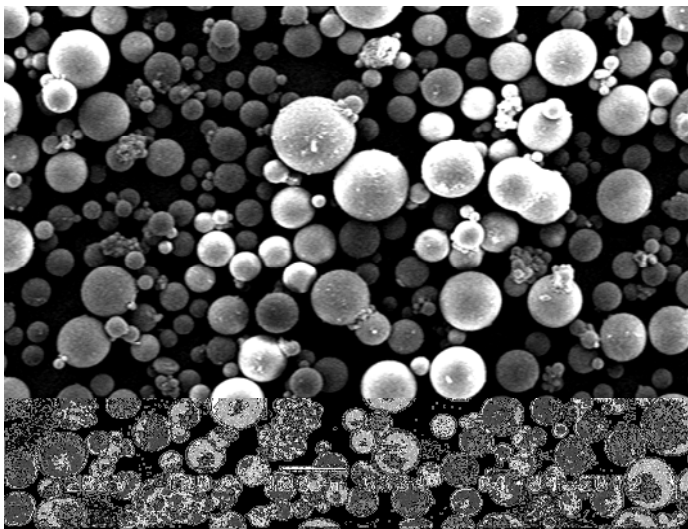
Die TEM-Aufnahmen in Abb. 6.6 zeigen Perlen, die mit 25 gew% und 50 gew% PBA modifiziert waren. Die Gewichtszunahme bewies, dass sie wunschgemäß aus 20 gew% (Abb. 6.7a) oder 33 gew% (Abb. 6.7b) PBA bestanden. Die dunklen PBA-Domänen liegen in der PMMA-Matrix dicht an dicht, aber gut voneinander getrennt. Bei 20 gew% PBA waren sie mit < 10 nm extrem winzig und bei 33 gew% mit 60 nm immer noch sehr klein. Die Synthese des PMMA-PBA-Pulvers MB1 war somit geglückt.

Abb. 6.6.
Dünnschnitte von
PMMA-Perlen mit
(a) 20 gew% und
(b) 33 gew% PBA.

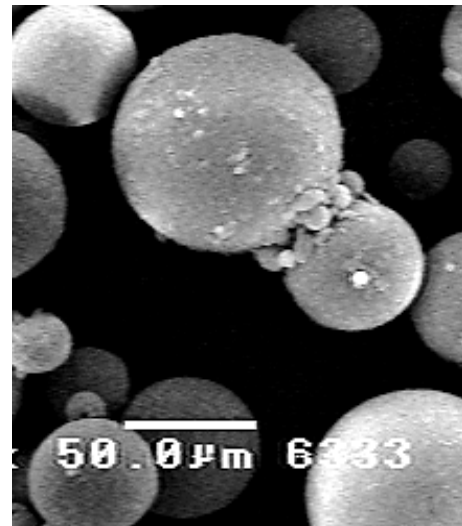


6.2 Eigenschaften des MB1-Pulvers

Die REM-Aufnahme des MB1-Pulvers in Abb. 6.7a ähnelt Abb. 1.16, die das Polypor-Pulver zeigte, allerdings mit einem Unterschied. Die MB1-Perlen sind zum Teil durch winzige Sekundärperlen aus PBA (Abb. 6.7b), miteinander verklebt.



a



b

Abb. 6.7. (a) REM-Aufnahme des MB1-Pulvers mit (b) Partikelaggregaten.

Das MB1-Pulver konnte zu 150 μm dünnen Schichten wie in Abb. 6.8 gerakelt werden. Sie waren nicht ganz glatt und von einigen Spurrillen durchsetzt.



Abb. 6.8. 150 μm dünne Schicht aus MB1-Pulver.

Darin äußerten sich die kleinen Sekundärperlen, die die großen Perlen etwas verklebten. Die Schüttdichte des Polypor-Pulvers von $\rho_p = 670 \text{ kg/m}^3$ sank auf 630 kg/m^3 (20 gew% PBA) oder sogar auf 550 kg/m^3 (33 gew% PBA).

Die DSC-Messung des MB1-Pulvers (33 gew% PBA) in Abb. 6.9 beweist auch, dass die Modifizierung mit PBA-Domänen gelang. Der Glasübergang bei -49°C war den größeren PBA-Domänen mit 60 nm Durchmesser zuzuordnen. Weitere breite Glasübergänge lagen im Bereich zwischen 50°C und 100°C . Die Vermutung lag nahe, dass es sich dabei um Mischübergänge von PMMA-Domänen und besonders kleinen PBA-Domänen ($<15 \mu\text{m}$) handelte.^[164]

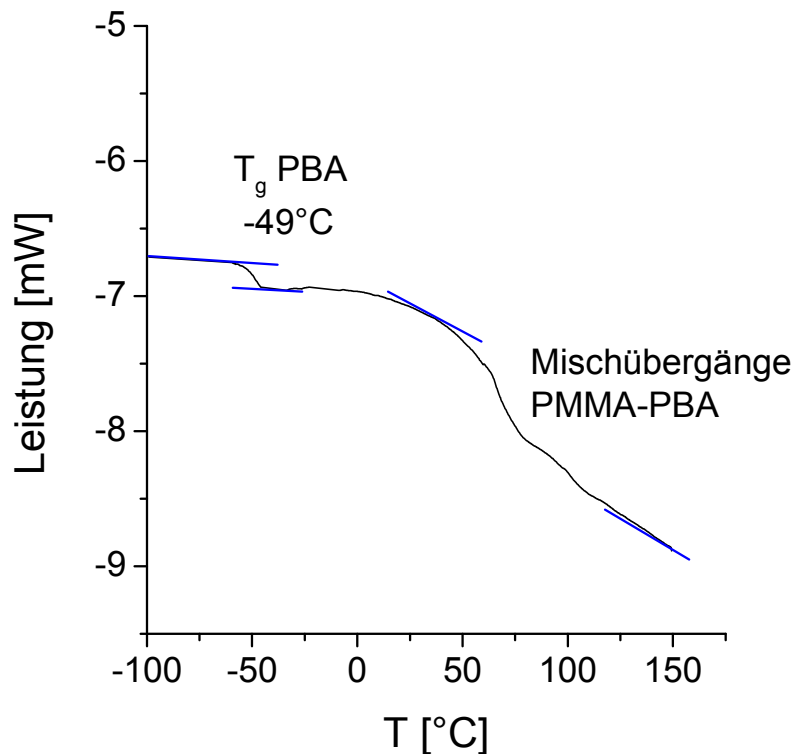
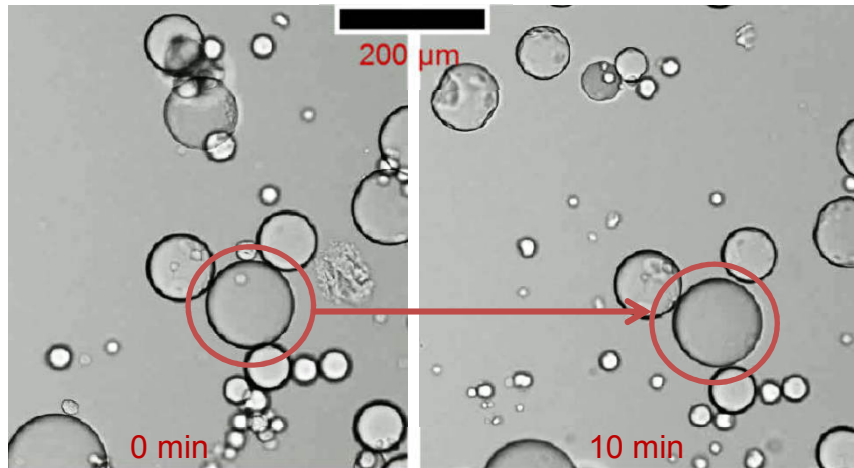
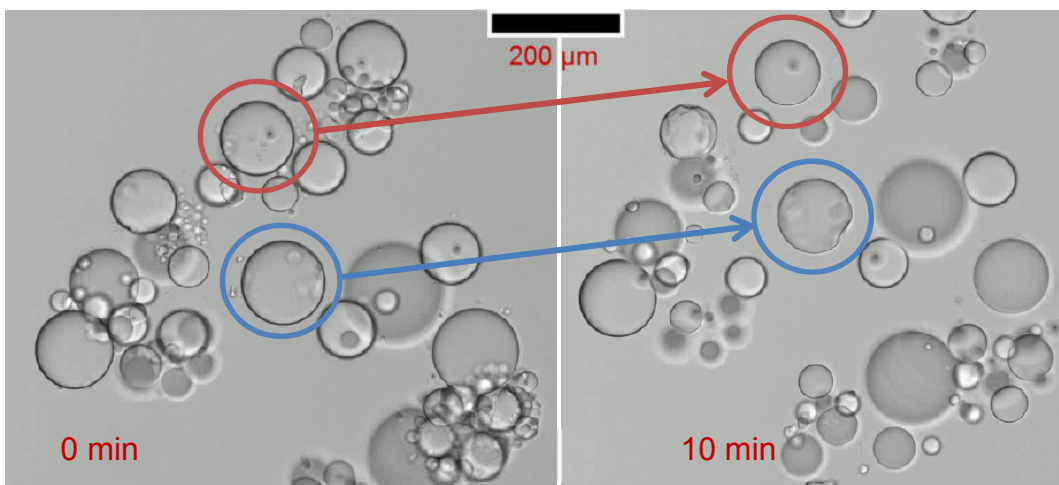


Abb. 6.9. DSC-Messkurve des MB1-Pulvers mit 33 gew% PBA.

Die Pulver mit 20 gew% und 33 gew% PBA wurden unter einem Tropfen HEMA gelöst. Die LM-Aufnahmen in Abb. 6.10 zeigen die ersten 10 min. Die Perlen mit 20 gew% PBA verkleinerten sich in diesem Zeitraum leider wie die des Polypor-Pulvers selbst (Abb. 3.18) gar nicht. 33 gew% PBA beschleunigten den Löseprozess zwar (Abb. 6.11), offenbar drang das HEMA aber immer noch nicht schnell genug in die Perlen ein.



a



b

Abb. 6.10. Lösen von MB1-Pulver in HEMA: (a) 20 gew% und (b) 33 gew% PBA.

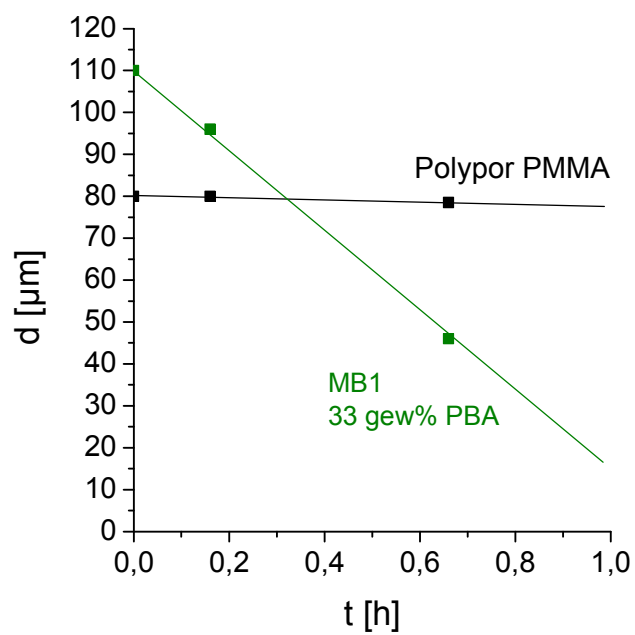


Abb. 6.11. Verlauf des Auflörens von MB1-Perlen (33 gew% PBA) und Polypor-Perlen in HEMA.

6.3 3D-Druck mit MB1-Pulver

Für den Druckversuch wurde das MB1-Pulver mit 33 gew% PBA verwendet, mit den Druckparametern in Abb. 6.12a. Die Drucktinte war HEMA mit Kupfer(II)-naphthenat (0.06 gew%, Kap. 4.3.2). Anders als beim porösen Druck (Kap. 2.2) wurde nicht mit einem Füllgrad $F = 22\%$ der Tinte (Gl. 2.3) gearbeitet, sondern mit 41% . Als Initiator wurde 5-n-Butyl-barbitursäure auf das Pulver aufgeschlagen. Wie bei den porösen Druckversuchen wurden drei Prüfkörper gedruckt (Abb. 6.12b). Die bestanden wieder aus 14 Schichten mit einer Höhe von jeweils $d_z = 150\ \mu\text{m}$. Nach dem Druck wurden sie 5 h im Druckstand gelagert, um die Pulverperlen bestmöglich zu lösen, und dann im Trockenschrank bei 80°C über 6 h auspolymerisiert. Daran anschließend wurde das Restmonomer bei 80°C unter Vakuum ausgetrieben.

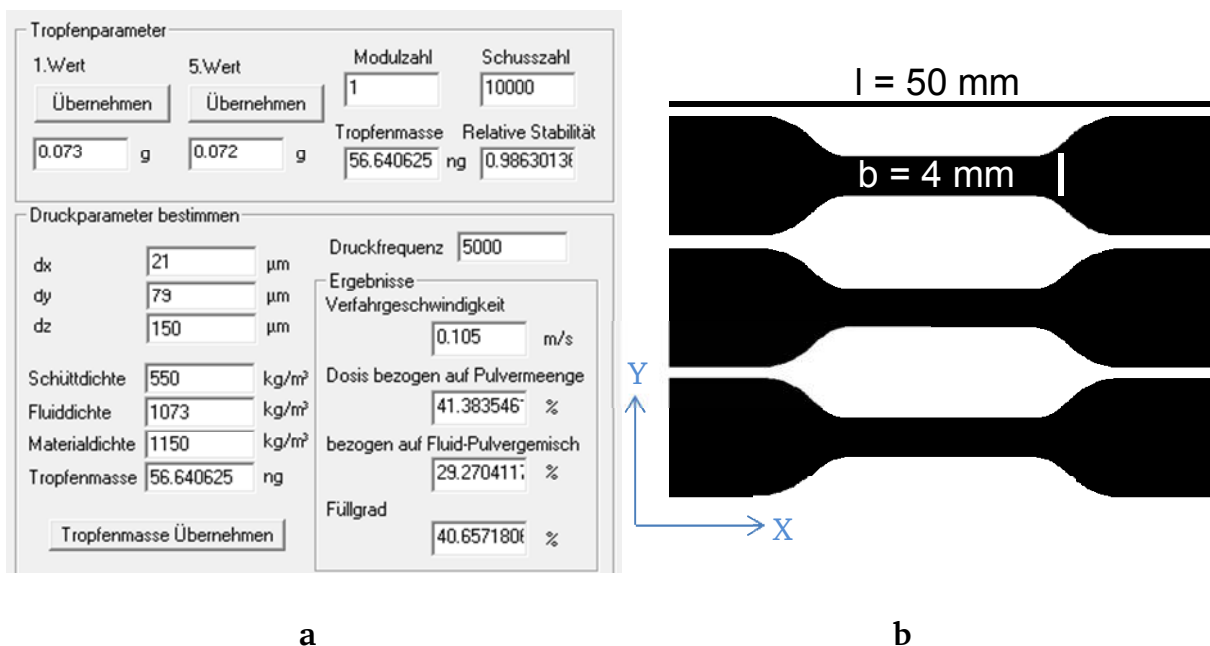
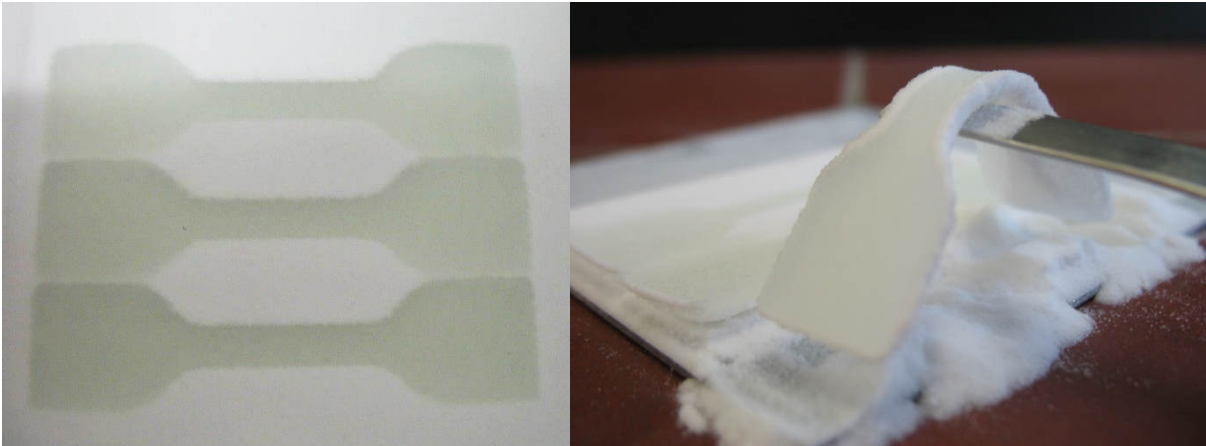


Abb. 6.12. (a) Parameter des Druckversuches mit MB1-Pulver und HEMA ($F = 41\%$), (b) Bild mit dem Querschnitt dreier Prüfkörper.

Abb. 6.13 zeigt die Prüfkörper nach der Lagerung im Pulverbett. Sie waren noch weich, da die Polymerisation wie gewünscht noch nicht eingesetzt hatte.

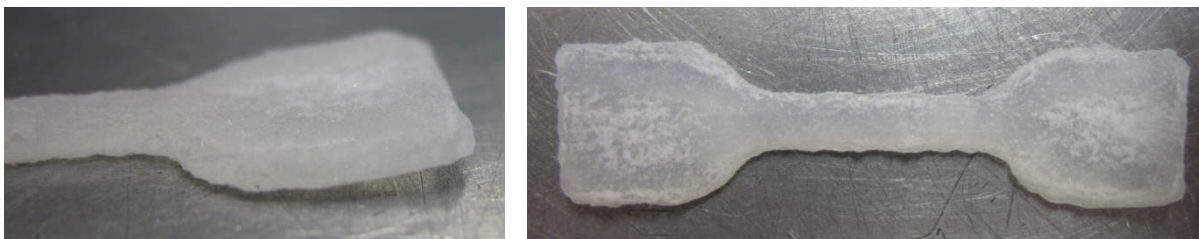


a

b

Abb. 6.13 (a) Druckkörper im Pulverbett, (b) weicher Druckkörper vor der Polymerisation.

Nach der Polymerisation waren die Körper fest und konnten vom umgebenen Pulver befreit werden. In Abb. 6.14 wird das Druckprodukt mit MB1 mit dem Produkt eines porösen Drucks mit Polypor-Pulver verglichen. Der poröse Druck ist leider offensichtlich überlegen. Der MB1-Körper ist aufgrund von Verzug etwas gebogen, nicht formtreu und an den Kanten rau.



a



b

Abb. 6.14. Gegenüberstellung von Druckkörpern: (a) Druck mit MB1-Pulver, (b) poröser Druck.

Diese Probleme sind dem erhöhten Füllgrad F mit Tinte zuzuschreiben. Er wurde in diesem Kapitel von 22 gew% auf 41 gew% erhöht, um ein porenärmeres Produkt zu schaffen. Dies gelang tatsächlich, wie die höhere Transparenz des Körpers beweist. Die viele Tinte hatte aber auch einen schwerwiegenden Nachteil. Sie wurde im Pulver

nicht ortsfest festgehalten, sondern zerlief im Pulver. Daher kam die geringe Formtreue, aber auch der Verzug des MB1-Körpers:

Die Tinte sackte immer in untere Schichten durch, wie die REM-Aufnahme eines Durchschnitte in Abb. 6.15 beweist. Der Körper ist unten dichter und oben poröser. Bei der Polymerisation schrumpfte er also unten stärker als oben, woraus der Verzug resultierte. Vor allem aber dokumentiert Abb. 6.15, dass die einzelnen Perlen von der Tinte durchaus nicht aufgelöst, sondern nur angelöst wurden. Dies bestätigte das Ergebnis der Löseversuche (Kap. 6.2). Die Perlen des MB1-Pulvers lösten sich nicht schnell genug in der Tinte, um diese effizient zu verdicken und das Zerlaufen zu verhindern.

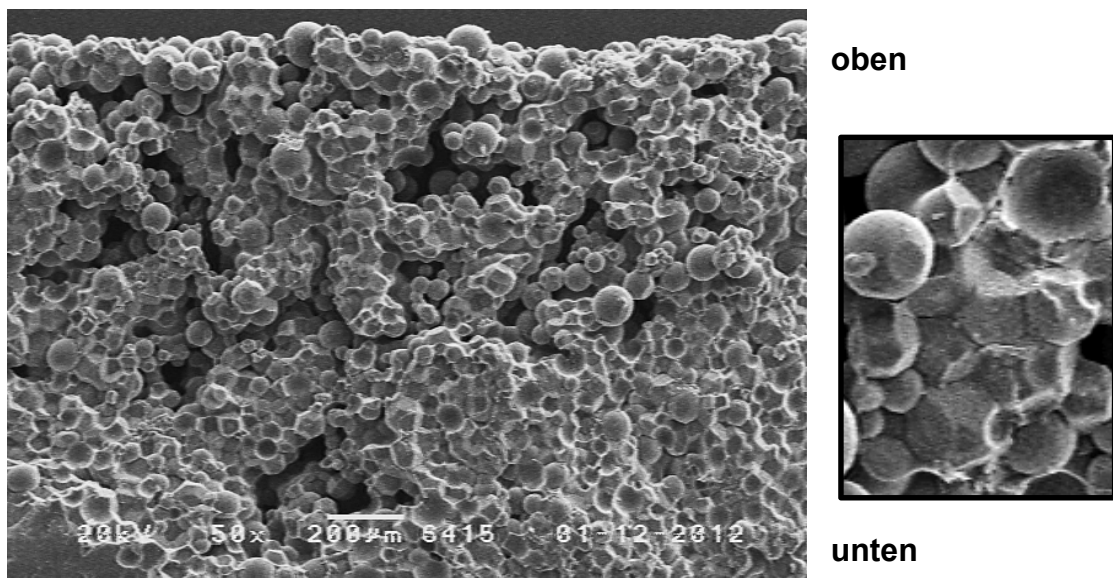


Abb. 6.15. REM-Aufnahme eines Durchschnitte durch den Prüfkörper aus MB1-Pulver.

Die MB1-Prüfkörper bewährten sich auch mechanisch, wie Abb. 6.16 zeigt, nicht. Sie waren zu schwach und spröde. Die weiche PBA-Komponente machte sich nicht bemerkbar, offenbar weil zu wenig davon vorhanden war.

Mit der MB1-Strategie wurde somit das Ziel des kompakten Drucks nicht erreicht. Immerhin war in Abb. 6.15 festzustellen, dass die MB1-Perlen flächig aneinandergelagert sind, während sie beim porösen Druck mit Polypor-Pulver nur punktuell miteinander versintert sind (Abb. 2.9).

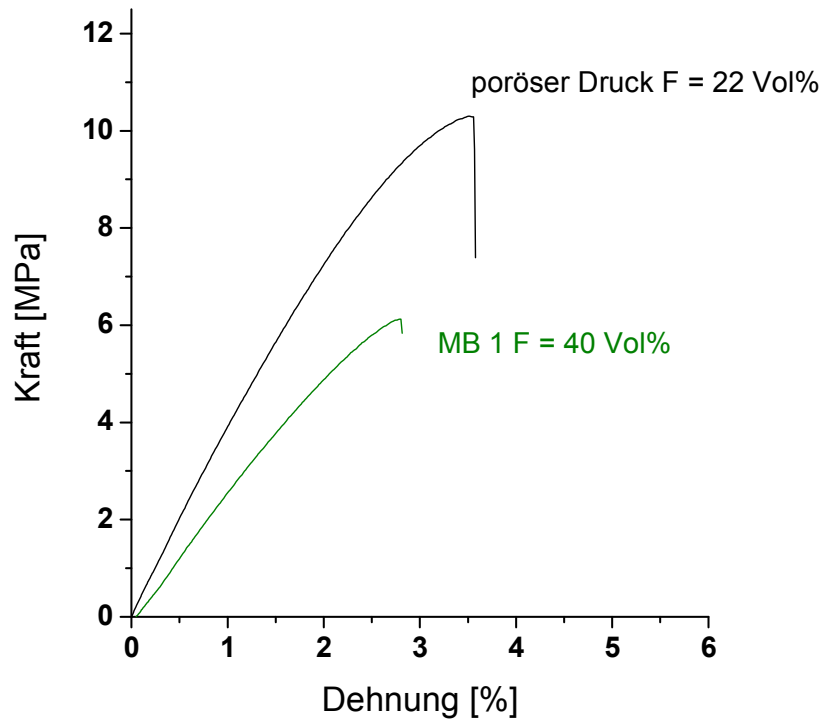


Abb. 6.16. Zug-Dehnungskurve eines MB1-Druckkörpers im Vergleich zum porös gedruckten Körper.

7 MB2-Pulver

Vom Pulvertyp MB2 wurden zwei Untertypen hergestellt, deren Kornstrukturen in Abb.7.1 dargestellt sind (Abb. 1.23). Beide bestanden, anders als beim Typ MB1, überwiegend aus dem weichen, elastomeren Polymer und nur einem Minderanteil an PMMA. Damit sollte schnelles Auflösen der Perlen in der Drucktinte und Zähigkeit der Druckprodukte gesichert werden. Damit die Perlen beim Lagern nicht miteinander verkleben, musste dafür gesorgt werden, dass sie trotz des hohen Elastomeranteils eine harte PMMA-Oberfläche hatten. Bei den MB2_1-Perlen (Abb. 7.1a) bildete das Elastomer die Matrix, in der PMMA-Domänen dispergiert waren. Das PMMA bildete zudem eine schützende Außenhaut. Die MB2_2-Perlen (Abb. 7.1b) waren invers aufgebaut. Es wurde erzwungen, dass das PMMA trotz seines geringen Anteils die Matrix bildete, in der Elastomerdomänen dispergiert waren.

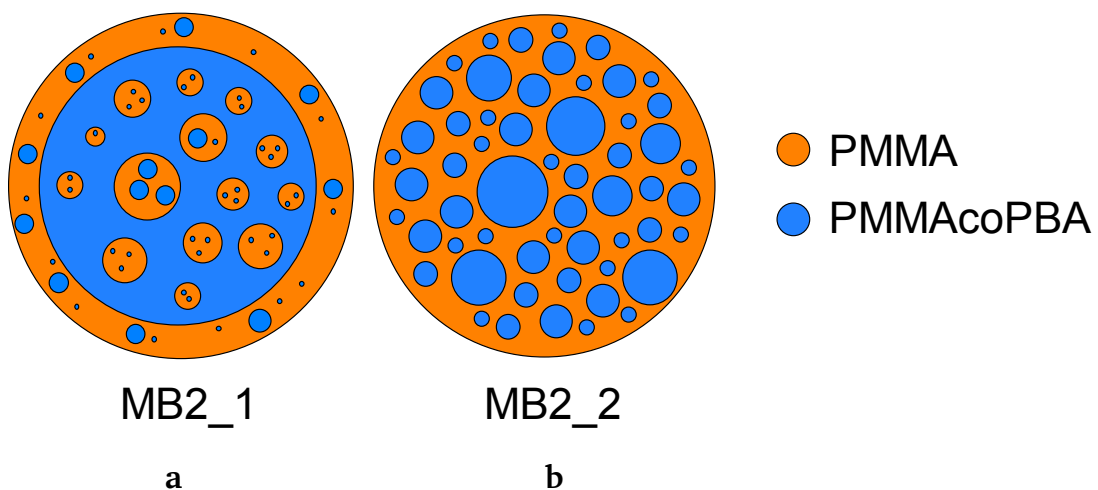


Abb. 7.1 Aufbau unterschiedlicher MB2-Pulver mit hohem Elastomeranteil.

Kritisch war die Glasstemperatur T_g des Elastomeren. Lag diese zu niedrig, wie beim PBA, bestand die Gefahr, dass die Körner beim langzeitigen Lagern trotz ihres oberflächlichen PMMA-Schutzes verkleben. Lag sie zu hoch, lösten sich die Perlen zu lang-

sam in der Drucktinte. Einen Anhaltspunkt gaben Perlen aus Polybenzylmethacrylat (PBzMA) mit $T_g = 54^\circ\text{C}$. Diese lösen sich viel schneller als PMMA (Abb. 3.28). Deshalb wurde für das Elastomer eine Glasstemperatur von $40\text{--}50^\circ\text{C}$ angestrebt. Reine PBzMA-Perlen verklebten aber beim langzeitigen Lagern.

Zur Synthese der MB2-Pulver wurde MMA in einer Suspensionspolymerisation bis zu einem vorgegebenen Primärumsatz U_{MMA} auspolymerisiert, dann wurde mit schnellem Abkühlen gestoppt. In diesem Stadium lag in den Perlen ein Polymer-Monomer-Gemisch PMMA-MMA vor. Dann wurde das Monomer BA zugegeben, das in einer Zeit $t_{\text{quell}} = 18\text{ h}$ bei einer Temperatur T_{quell} in die Perlen quoll, so dass ein Gemisch PMMA-(MMA-BA) aus einem Polymer und zwei Monomeren entstand. Dann wurden die beiden Monomeren weiter zu einem elastomeren Copolymer PMMAcoPBA auspolymerisiert. Je nach Reaktionsführung entstanden die Perlen MB2_1 oder MB2_2 (Abb. 7.2).

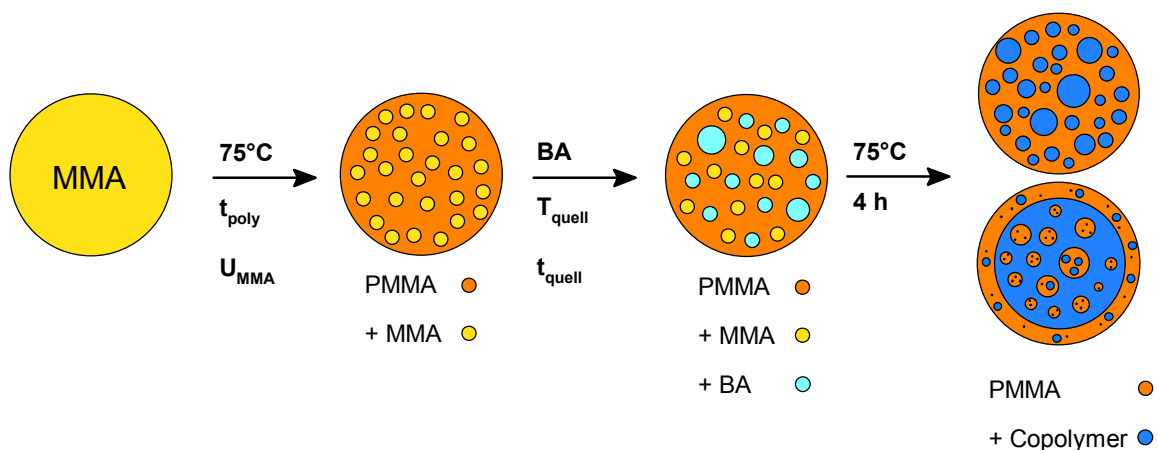


Abb.7.2. Synthese der MB2-Pulver:
Polymerisation von MMA bis zum Umsatz U_{MMA}
und anschließende Copolymerisation mit BA.

Der Primärumsatz an MMA bestimmte die am Stoppunkt verbleibende Monomermenge. Aus dieser und der Menge des zugesetzten BA ergab sich schließlich die Zusammensetzung des Copolymers PMMAcoPBA.

Die MB2-Pulversynthesen sind an die Synthese in Abb. 7.3 angelehnt. Diese wurde so eingestellt, dass die Glasstemperatur des Copolymers im Bereich von $T_g = 40\text{--}50^\circ\text{C}$ liegt (Kap. 7.2).^[165, 166] Nach der Polymerisation des MMA bis $U_{\text{MMA}} = 25\%$ beträgt der Massenanteil von MMA zu Beginn der Copolymerisation hier $W_{\text{MMA}} = 0.6$.

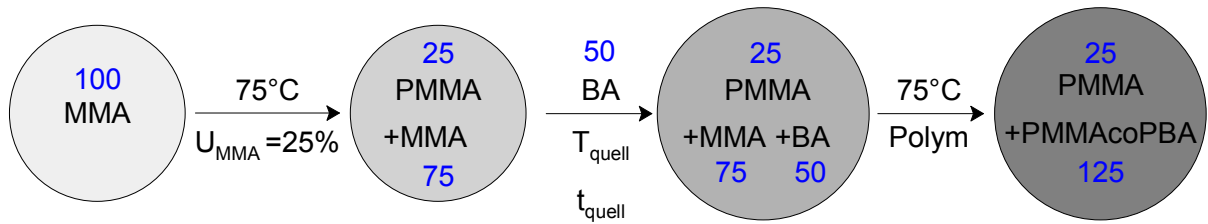


Abb. 7.3. MB2-Pulversynthese mit Massenanteilen der Reaktionspartner.

Die entstehenden Copolymerketten PMMAcoPBA sind nicht ideal statistisch aufgebaut. Im Anfangsstadium der Polymerisation bauen sich MMA und BA entsprechend ihrer Copolymerisationsparameter $r_{\text{MMA}} = 1.79$ und $r_{\text{BA}} = 0.3$ ^[167] so in die Polymerketten ein, dass diese zu MMA-reich werden (Abb. 7.4). Bei hohen Umsätzen entstehen dafür zu BA-reiche Ketten. Dieser Effekt führt zu einer verbreiterten Zusammensetzungsverteilung.

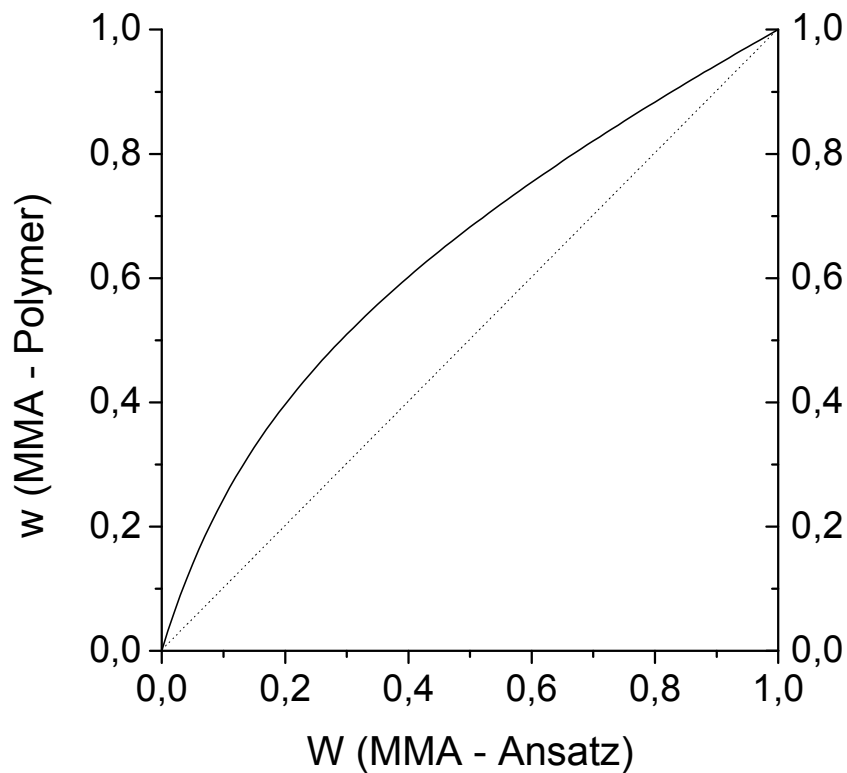


Abb. 7.4. Copolymerisationsdiagramm der Copolymerisation von MMA und BA,
 W_{MMA} = Massenanteil von MMA im Copolymerisationsansatz,
 w_{MMA} = Massenanteil von MMA im Polymer.

7.1 MMA-Suspensionspolymerisation

Der erste Schritt der MB2-Pulversynthese war stets die radikalische Suspensionspolymerisation von MMA. Dabei wird das Monomer zu kleinen Tropfen in Wasser emulgiert, die dann mit einem monomerlöslichen Initiator wie bei der Massepolymerisation zu Perlen polymerisiert werden (Abb. 7.5). Während der Polymerisation befinden sich die Monomertropfen, stabilisiert mit einem Schutzkolloid, im dynamischen Gleichgewicht aus Tropfenkoaleszenz und Zerschierung. Eine mittlere Größe d_m stellt sich ein, die von der Reaktorgeometrie, der Rührstrategie, dem Volumenverhältnis der beiden Phasen und der Art des Schutzkolloids abhängt. Viel Schutzkolloid und schnelles Rühren verkleinern die Tropfen.^[168-172] Während der Polymerisation wird ein Gelpunkt erreicht, bei dem die Tropfen fest werden, wonach sie sich nicht mehr verändern.

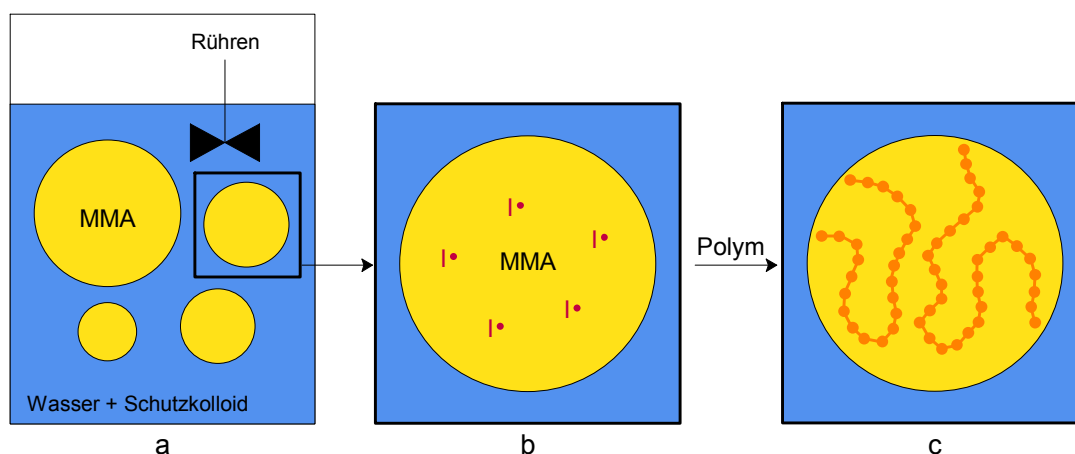
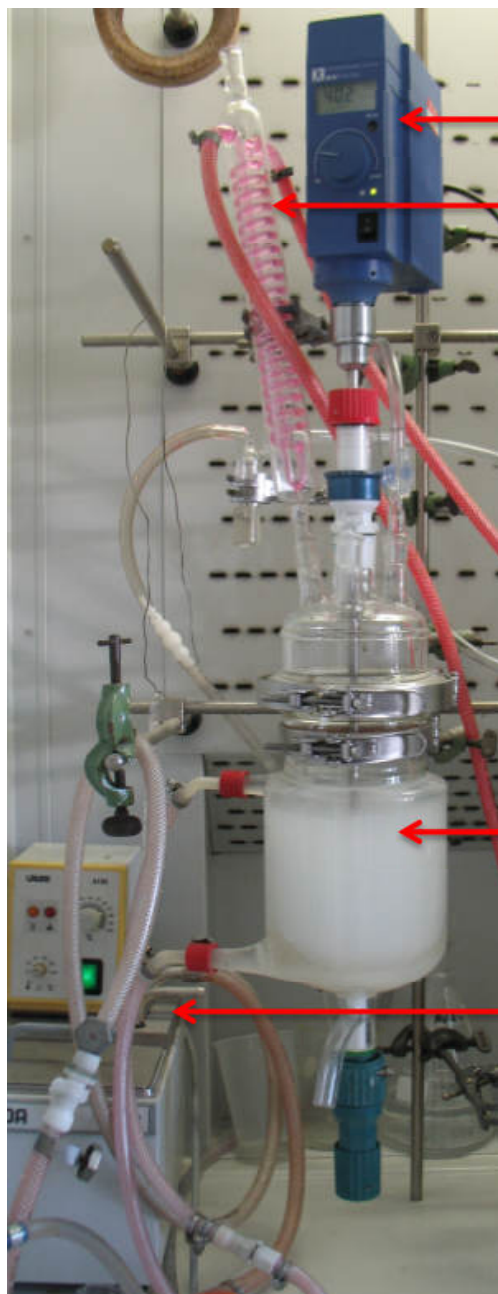


Abb. 7.5. Prinzip der Suspensionspolymerisation: (a) emulgierte MMA-Tropfen in Wasser, (b) Initiator bildet im Monomer Radikale und startet das (c) Kettenwachstum.

Die Suspensionspolymerisationen wurden in einem Doppelwandreaktor mit Rückflusskühler, Stickstoffeinlass und einem 6-Loch-Flächenrührer durchgeführt (Abb. 7.6). Bei 75°C wurde die Reaktion mit BPO initiiert, 6 h gerührt und abschließend durch Abkühlen gestoppt. Als polymeres Schutzkolloid diente Poval KL-318 [25-88] (Kuraray), dessen Struktur in Abb. 7.6c angegeben ist.



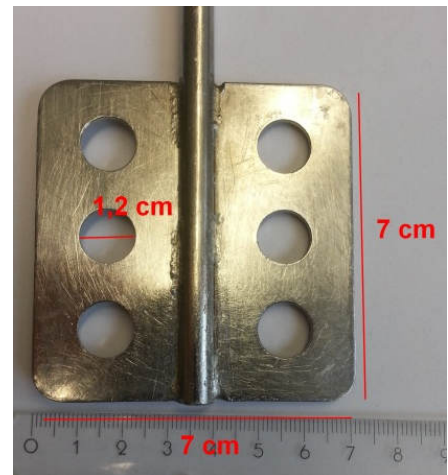
a

Rührmotor

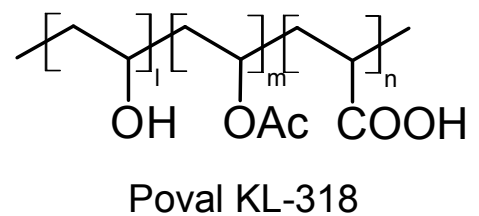
Rückflusskühler

Reaktor

Thermostat



b



c

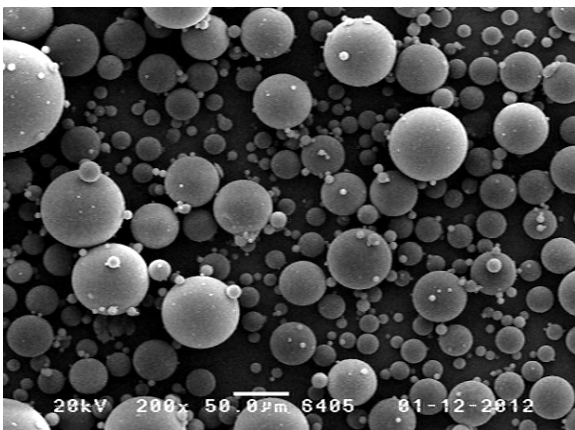
Abb.7.6. (a) 1 L-Doppelwandreaktor mit (b) 6-Loch-Flächenrührer, (c) Struktur des Schutzkolloids.

In Tab. 1 ist der optimierte Ansatz zusammengefasst. MMA wurde zu einem Anteil von 20 vol% in Wasser emulgiert. Die Rührgeschwindigkeit wurde mit 400 U/min hoch eingestellt, um für eine gute Schüttdichte einen hohen Anteil an kleinen Kugeln in der Emulsion und im fertigen Polymerisat zu gewährleisten.

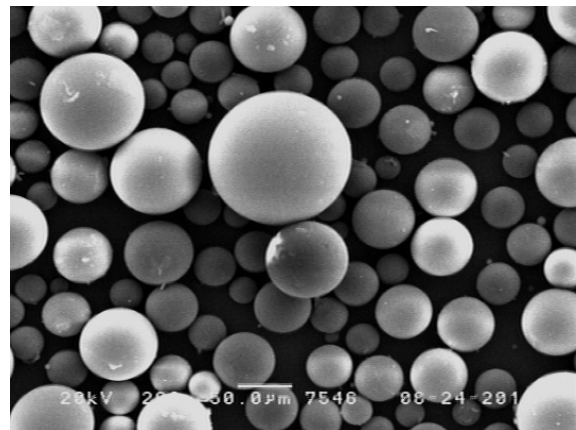
Tab. 7.1. Optimierter Ansatz der PMMA-Suspensionspolymerisation.

	m [g]
Wasser	500
KL-Polymer	5
MMA	125
BPO	1.25
Rühren	400 U/min

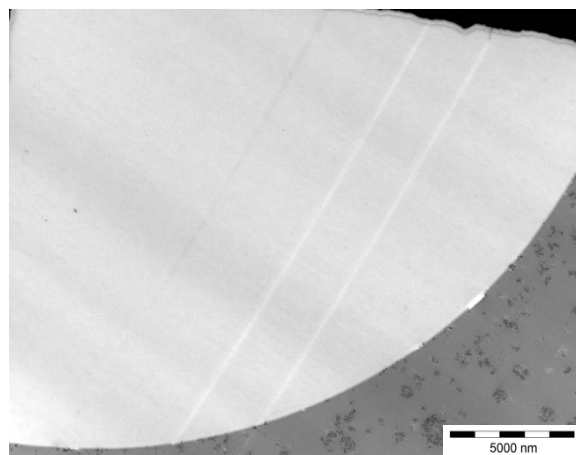
Bei der Aufarbeitung wurde die abgekühlte Suspension zentrifugiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und in einem Umluftofen bei 40 °C getrocknet. Die Aufnahmen in Abb. 7.7 charakterisieren das fertige Pulver. Es bestand wie das Polypor-Pulver aus homogenen, porenfreien Perlen mit einer polydispersen Größenverteilung. Die Perlen waren bis zu 150 μm groß, der Anteil an kleinen Perlen war gering. Bei der späteren Synthese der MB2-Pulver führte die hohe Rührgeschwindigkeit dann aber wie gewünscht zu einer stark polydispersen Größenverteilung mit vielen kleinen Perlen.



a



b



c

Abb. 7.7.
PMMA-Suspensionsperlen:
Kugelform des (a) industriellen und
(b) eigenen Produktes im REM,
(c) Dünnschnitt einer Perle im TEM.

Die Umsatzkurve in Abb. 7.8 wurde mit Polymerisationen bestimmt, die zu verschiedenen Zeiten abgebrochen wurden, worauf der Polymergehalt gemessen wurde. Die Reaktion verlief erwartungsgemäß. Der Umsatz stieg erst linear, dann beschleunigte sich die Reaktion nach 2 h wegen des Trommsdorff-Effekts. Ein Endumsatz von 90 % wurde erreicht. Die GPC-Kurven in Abb. 7.9 bestätigten dies. Die anfänglich monomodale Molmassenverteilung des PMMA bei $M_w = 3.4 \times 10^5$ wurde zusehens bimodal, da das Copolymer PMMAcoPBA wegen des unvermeidlichen Trommsdorff-Effekts sehr langkettig anfiel, im Bereich von $M_w \cong 8-10 \times 10^5$.

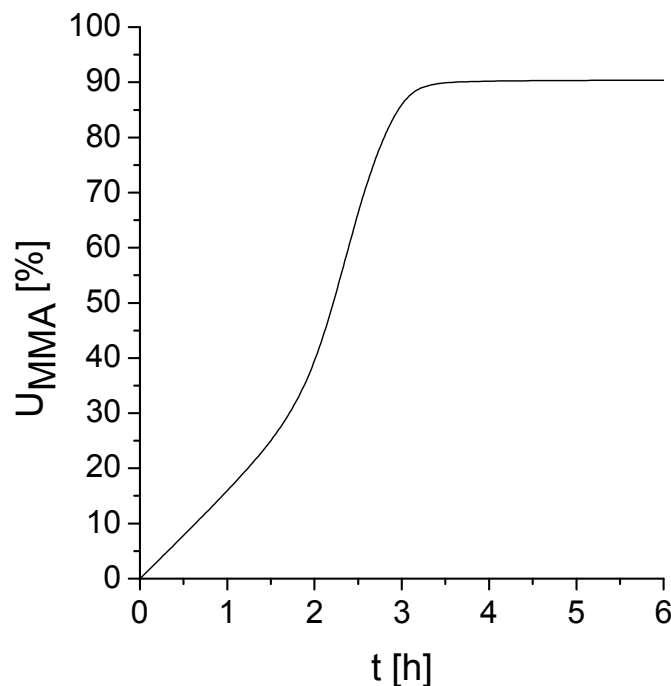


Abb.7.8. Umsatz-Zeit-Kurve der PMMA-Suspensionspolymerisation.

In Tab. 7.2 sind die Zeiten t_{poly} und die zugehörigen Umsätze U_{MMA} angegeben. Ein primärer Polymerisationsumsatz von $U_{MMA} = 20\%$ führte zum MB2_1-Pulver mit Copolymermatrix (Kap. 8) und ein Umsatz $U_{MMA} = 30\%$ zum MB2_2-Pulver mit PMMA-Matrix (Kap. 9). Ein Umsatz $U_{MMA} = 25\%$ entsprechend dem Ansatz in Abb. 7.3 führte zu einer Mischmorphologie (Kap. 9).

Tab. 7.2. Polymerisationsumsätze zu verschiedenen Zeiten.

t_{Poly}	$U_{MMA} [\%]$
1.25 h	20
1.5 h	25
1.75 h	30

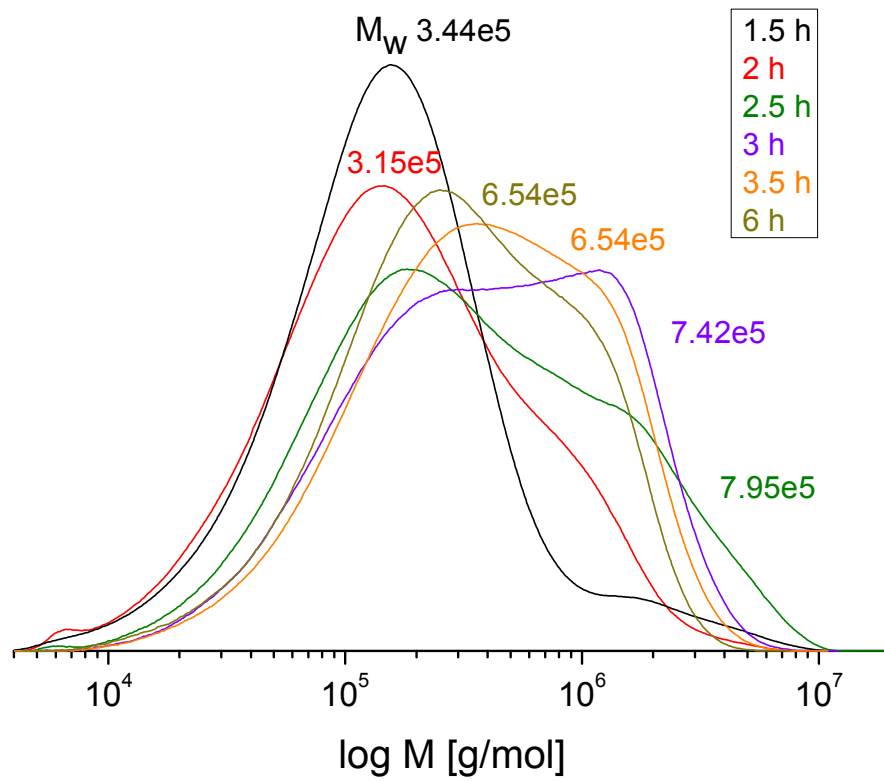


Abb. 7.9. Molmassenverteilungen zu bestimmten Polymerisationszeiten.

7.2 Eigenschaften des Copolymers PMMAcoPBA

Die Copolymerisation von MMA und BA in Suspension zum PMMAcoPBA wurde auch separat mit einem Ansatz mit $W_{\text{MMA}} = 60$ gew% nach Tab. 7.3 durchgeführt. Das Produkt war transparent und die Pulverkörner verklebten erwartungsgemäß (Abb. 7.10). Die DSC-Kurve des Copolymers in Abb. 7.11 zeigte einen Glasübergang bei $T_g = 44^\circ\text{C}$, also im gewünschten Bereich.

Tab. 7.3. Ansatz der Suspensionscopolymerisation.

	m [g]
Wasser	500
KL-Polymer	5
MMA	90
BA	60
BPO	1.5
Rühren	400 U/min

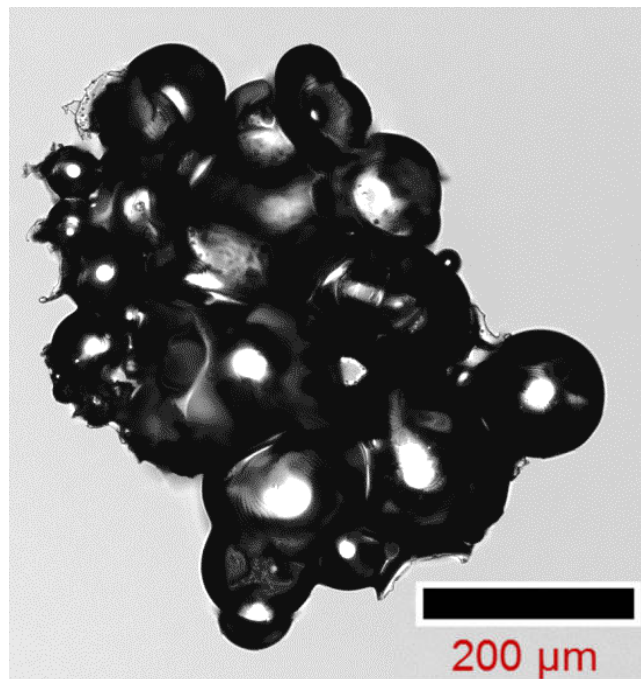


Abb. 7.10. Verklebte Copolymerperlen PMMAcoPBA (LM).

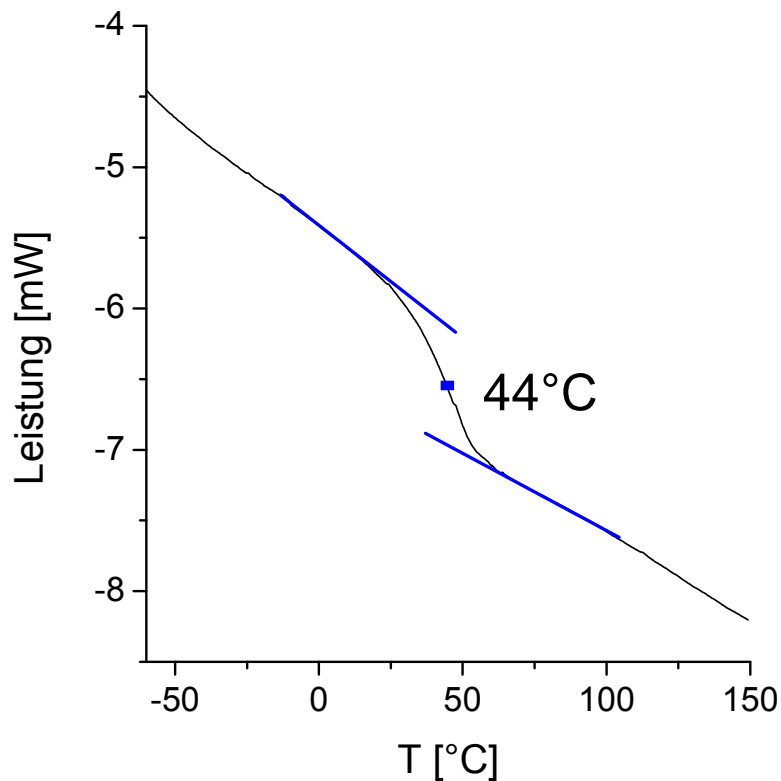


Abb. 7.11. DSC-Messung des Copolymers mit Glasübergang.

Dieses Copolymer löste sich rasch unter einem Tropfen HEMA. Die Bildserie in Abb. 7.12 zeigt ein Pulverkorn, das schnell aufweichte und sich verformte. Nach 4 min war es gelöst. Dies erfüllte das Erfordernis des kompakten 3D-Drucks.

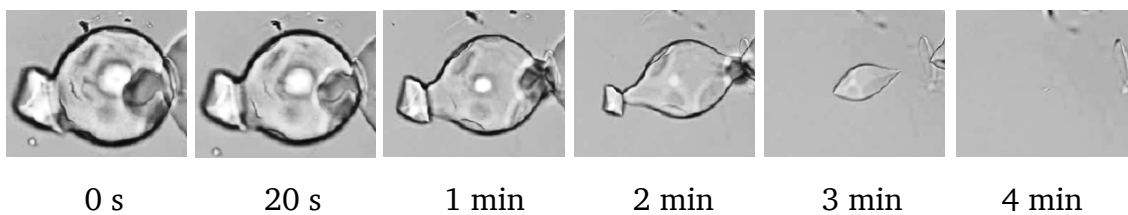


Abb. 7.12 Lösen einer Copolymerperle PMMAcoPBA in HEMA.

Das reine Copolymer-Pulver konnte aber erwartungsgemäß nicht zu dünnen Schichten aufgerakelt werden. Erst die Kombination mit der PMMA-Minderphase führte zu fließfähigen MB2-Pulvern.

8 MB2_1-Pulver

8.1 Synthese des MB2_1-Pulvers

Wichtigstes Kennzeichen der Synthese zum MB2_1-Pulver war ein Primärumsatz $U_{\text{MMA}} = 20\%$. Die Polymerisation nach Tab. 8.1 und Abb. 8.1 wurde dazu nach 75 min durch Abkühlen auf Raumtemperatur gestoppt. Dann wurden BA und der Initiator BPO zugegeben, die in die vorpolymerisierten PMMA-MMA-Domänen eindringen. Nach 18 h bei Raumtemperatur wurde die Copolymerisation durch Erwärmen auf 75°C gestartet.

Tab. 8.1 Rezeptur der MB2_1-Pulversynthese.

MMA	125 g
BPO	1.25 g
Wasser	500 g
KL-Polymer	5 g
Rühren 400 U/min	1 h
Polymerisation 75°C	1 h 15 min
Abkühlen, 25°C	
BA	62 g
BPO	0.6 g
Rühren 400 U/min	18 h bei 25°C
Polymerisation 75°C	4 h

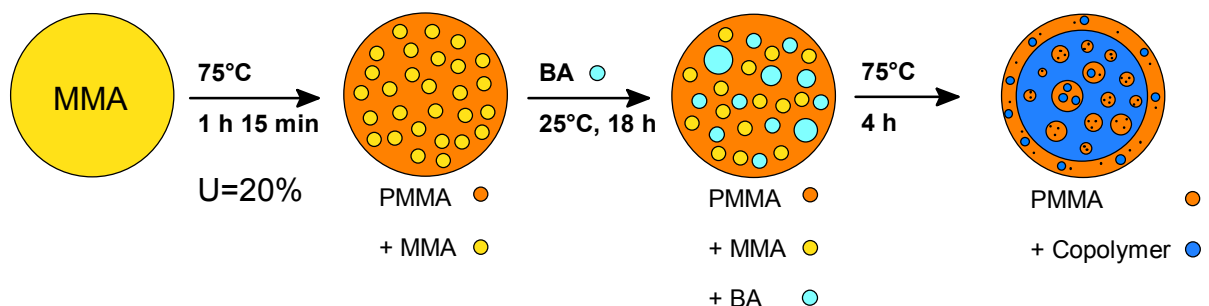


Abb. 8.1. Stufen und Parameter der Synthese des MB2_1-Pulvers.

Nach dem Aufarbeiten wurde das Pulver mit 0.2 gew% Aerosil OX-50 versetzt. Die einzelnen Körner bestanden zu 89 gew% aus dem Copolymer. Das Polymergemisch ist somit genau mit $\text{PMMA}_{13}/(\text{PMMA}_{62}\text{coPBA}_{38})_{87}$ zu bezeichnen.

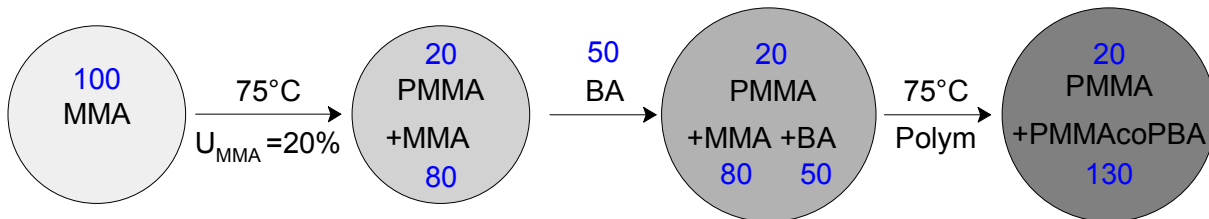


Abb. 8.2 Zusammensetzung der MB2_1-Perlen bei den Stufen der Synthese (Gewichtsanteile).

8.2 Eigenschaften des MB2_1-Pulvers

Das MB2_1-Pulver bestand aus den runden Körner in Abb. 8.3. Die Korngrößen waren wie gewünscht in einem Bereich von 2 - 120 μm sehr breit verteilt. Kleine Körner sitzen teilweise auf den großen, die beiden waren aber nicht miteinander verbunden.

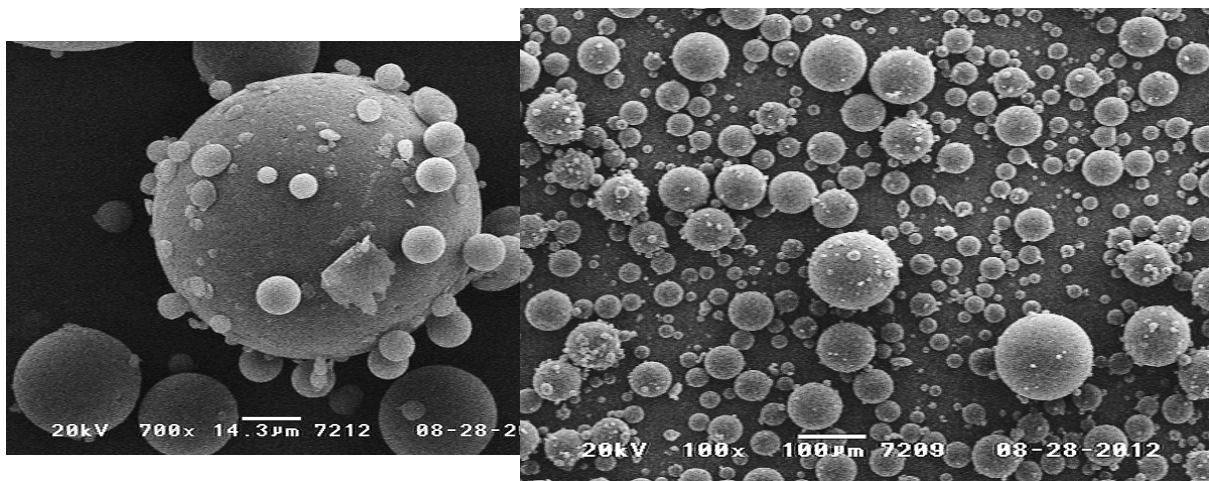
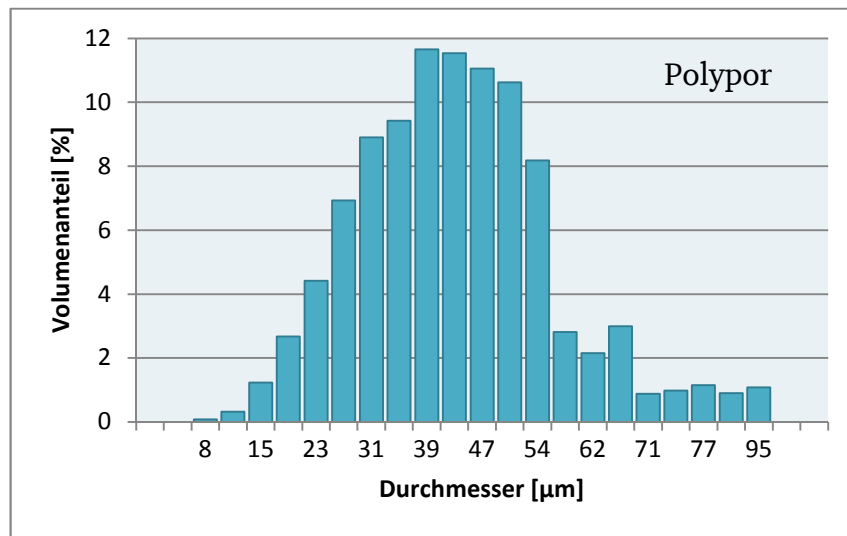
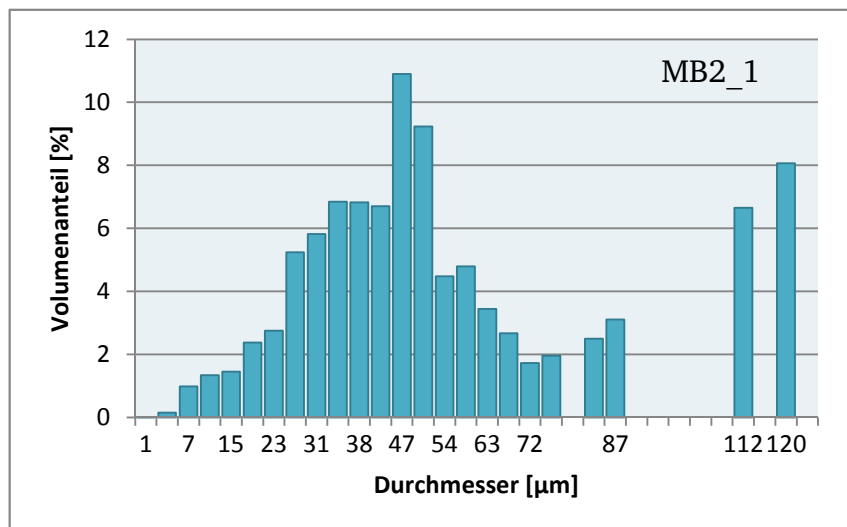


Abb. 8.3. REM-Aufnahmen der MB2_1-Pulverkörner.

Die Größenverteilung aus Abb. 8.4 verdeutlichte den im Vergleich zum Polypor-Pulver hohen Anteil an Kleinstpartikel. Auch Perlen mit Durchmessern $> 100 \mu\text{m}$ waren im MB2_1-Pulver vorhanden. Dies verbesserte die Schüttdichte auf $\rho_p = 710 \text{ kg/m}^3$ im Vergleich zu den $\rho_p = 670 \text{ kg/m}^3$ des Polypor-Pulvers.



a



b

Abb. 8.4 Größenverteilung von (a) Polypor-Pulver und (b) MB2_1-Pulver.

Die hohe Fließfähigkeit des Pulvers zeigte sich auch beim Aufrakeln dünner Schichten. Diese waren stets frei von Spurrillen und homogen wie in Abb. 8.5.

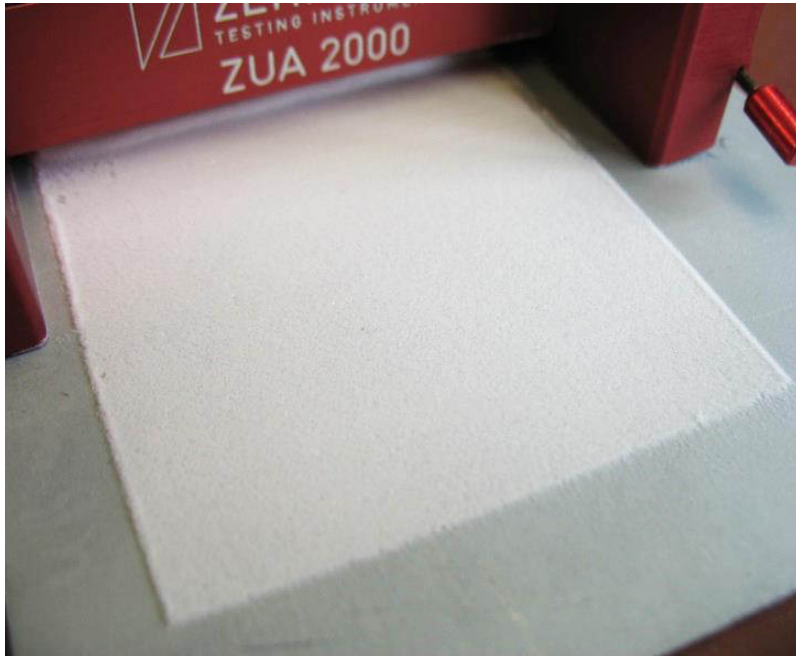


Abb. 8.5. Rakelschicht aus MB2_2-Pulver, $D = 150 \mu\text{m}$.

Die Glas temperatur des Copolymers $T_g = 47^\circ\text{C}$ (Abb. 8.6) resultierte aus dem leicht erhöhten Massenanteil an MMA zu Beginn der Copolymerisation. Die T_g des PMMA-Homopolymers bei 120°C zeichnete sich wegen des geringen Anteils von 13 gew% nur schwach ab.

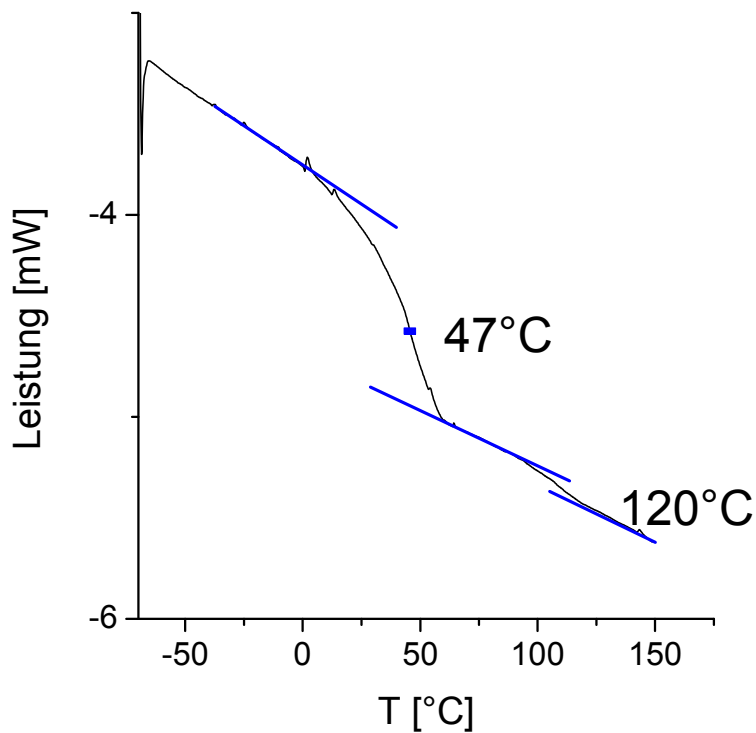


Abb. 8.6. DSC-Messung des MB2_1-Pulvers mit Glasübergängen der Copolymer- und PMMA-Phase.

Die Struktur der Perlen wird in Abb. 8.7 gezeigt. Das PMMA ist in substrukturierten Domänen in der Copolymermatrix verteilt. Die charakteristische Innenstruktur dieser PMMA-Domänen tritt bei schlagfesten Thermoplasten oft auf und wurde *Salamistruktur* getauft. Außerdem überzieht das PMMA diese Matrix noch mit einer harten Außenhaut, die die Fließfähigkeit des Pulvers sichert.

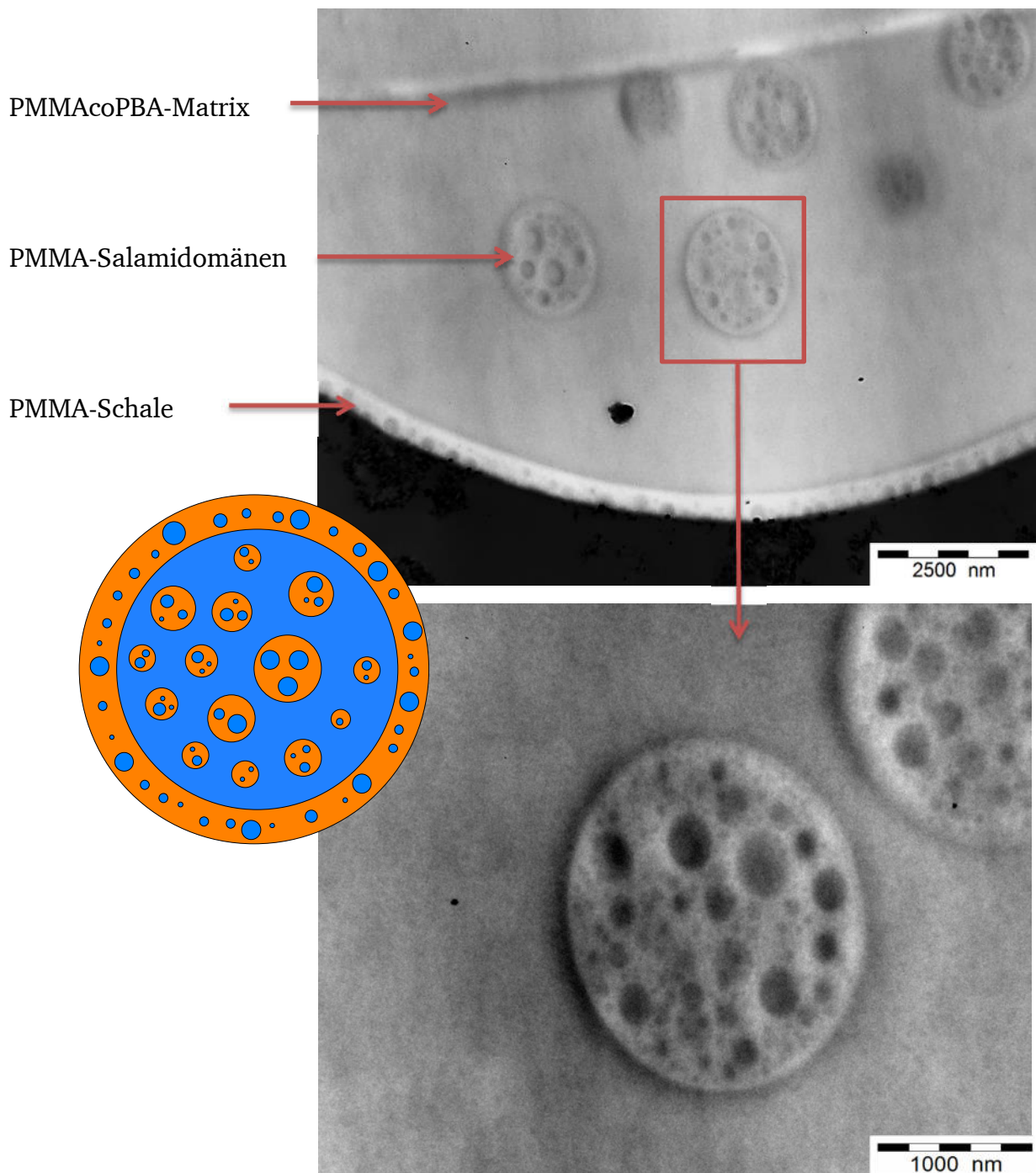


Abb. 8.7. Dünnschnitte einer MB2_1-Perle:
Copolymermatrix mit eingebetteten PMMA-Salamidomänen und PMMA-Schale.

Dieser Aufbau beeinflusste den Lösemechanismus des Pulvers. Unter einem Tropfen HEMA löste sich die Schale schon in 10 s an. In Abb. 8.8 erscheint sie deshalb verdickt. Zudem erscheinen auf dem Korn winzige Domänen. Dies sind in der Schale dispergierte Copolymerdomänen, die schon aufgelöst sind. Die Schale wird sozusagen durchlöchert, so dass die Tinte rasch ins Innere dringen kann.

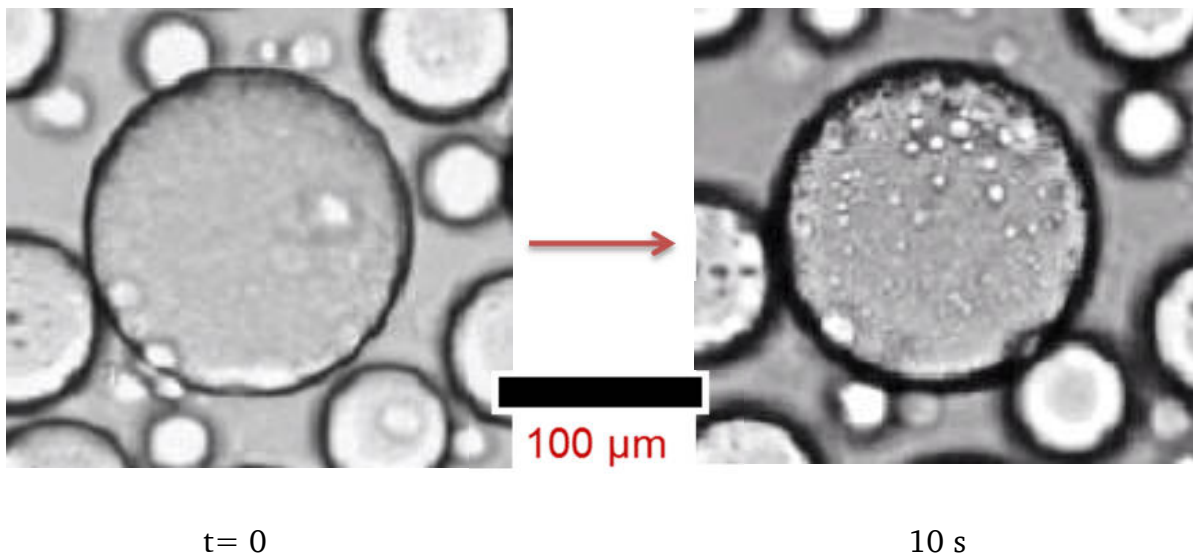
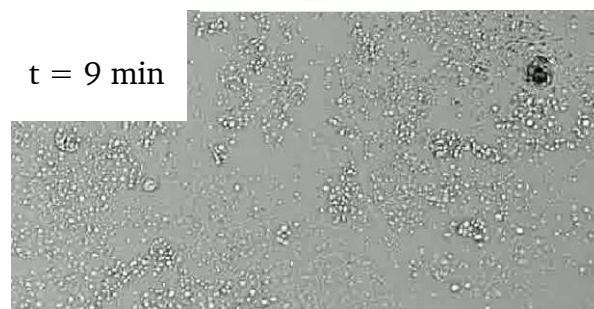
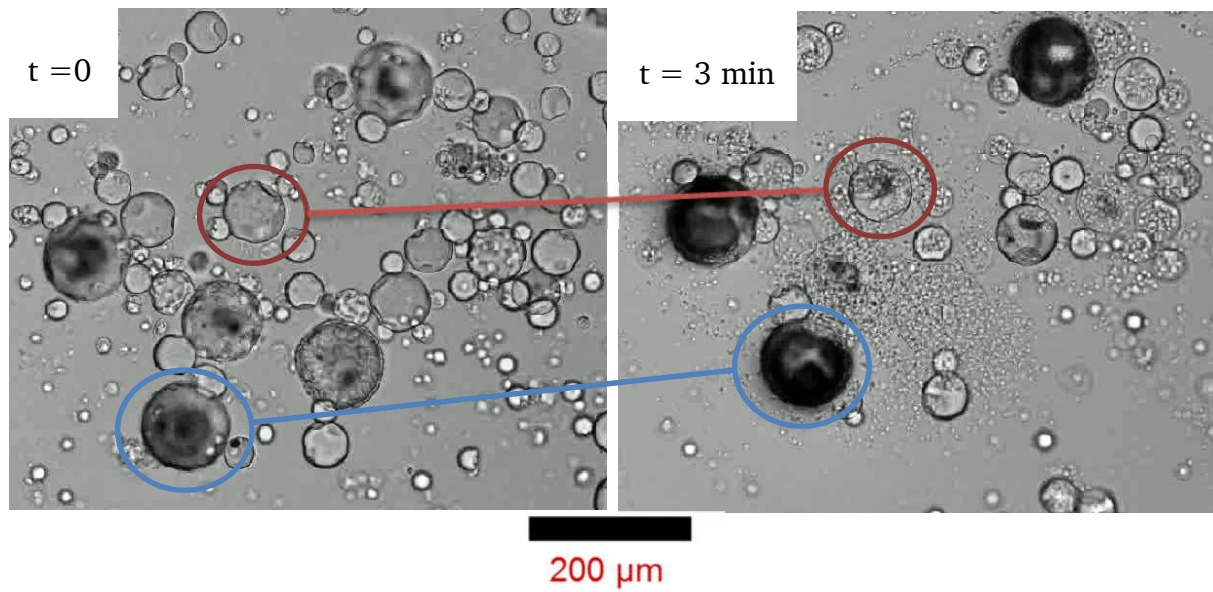


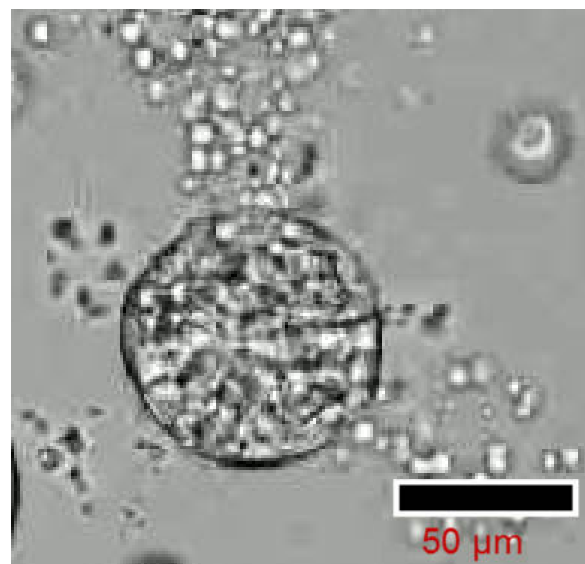
Abb. 8.8. Lösen der PMMA-Schale eines MB2_1-Pulverkorns (LM).

Der Quelldruck sprengt die Körner und die Copolymermatrix wird schnell aufgelöst (Abb. 8.9a). Dabei werden die noch ungelösten PMMA-Domänen als einzelne Partikel freigesetzt (Abb. 8.9b). Der Vorgang wirkt wie eine Explosion. Nach 9 min waren die Perlen bis auf vereinzelte PMMA-Partikel dann völlig gelöst.



a

Partikelemission



b

Abb. 8.9. Lösen des MB2_1-Pulvers in HEMA: (a) vollständiges Auflösen innerhalb von 9 min, (b) bei gleichzeitiger Freisetzung der PMMA-Salamidomänen.

8.3 3D-Druck mit MB2_1-Pulver

Zur Herstellung von Prüfkörpern wurde das MB2_1-Pulver mit Füllgraden der Tinte (Gl. 2.3) von $F = 53\%$ und $F = 84\%$ bedruckt. Die Parameter für den Druck mit $F = 84\%$ sind in Abb. 8.10 angegeben. Zur Polymerisation wurde wieder das Barbitursäure/Kupfer(II)-Initiatorsystem verwendet. Standardmäßig wurden die Körper nach dem Druck 5 h gelagert, anschließend bei 80°C im Trockenschrank 6 h auspolymerisiert und bei 80°C im Vakuum von Restmonomer befreit. Die Polymerisation im Pulverbett wird in Kap. 10 im Detail diskutiert.

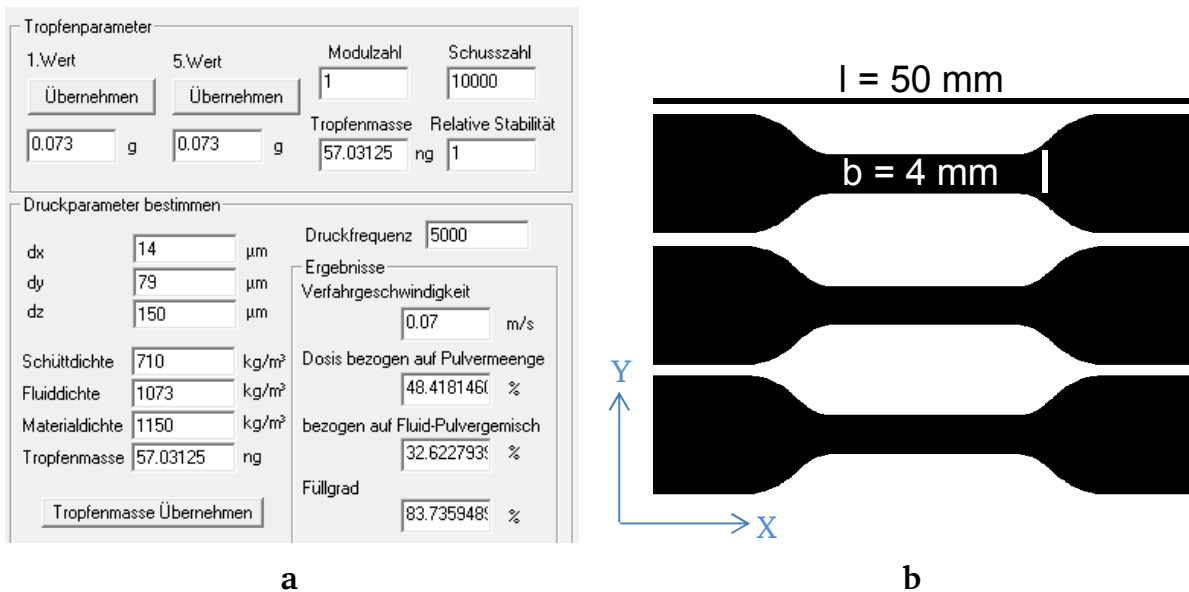


Abb. 8.10. (a) Parameter des Druckversuches mit MB2_1-Pulver und HEMA ($F = 84\%$), (b) Bild mit dem Querschnitt dreier Prüfkörper.

Wie Abb. 8.11a nochmals beweist, konnte das Polypor-Pulver die Tinte beim Füllgrad $F = 80\%$ gar nicht ortsfest halten, sondern wanderte vielmehr weit ins Pulver, was zu fast formlosen Formkörpern führte. Dieses Zerlaufen war beim MB2_1-Pulver fast ganz unterbunden, wie Abb. 8.11b eindrucksvoll dokumentiert. Der Formkörper mit $F = 84\%$ ist formtreu und auch nicht verzogen. Zudem ist er transluzent, was auf eine geringe Porosität schließen lässt. Die hohe Tintenmenge wurde rasch genug angenommen und gut genug vor Ort festgehalten. Eine entsprechende Formtreue wurde mit Polypor nur dann erreicht, wenn mit $F = 22\%$ gearbeitet wurde (Abb. 8.11d), was hochporöse Körper liefert (Kap. 2.2). Zum Beweis, dass das MB2_1-Pulver sich

selbstverständlich auch bei geringeren Füllgraden einsetzen lässt, wurde der Körper in Abb. 8.11c mit $F = 53 \%$ hergestellt.

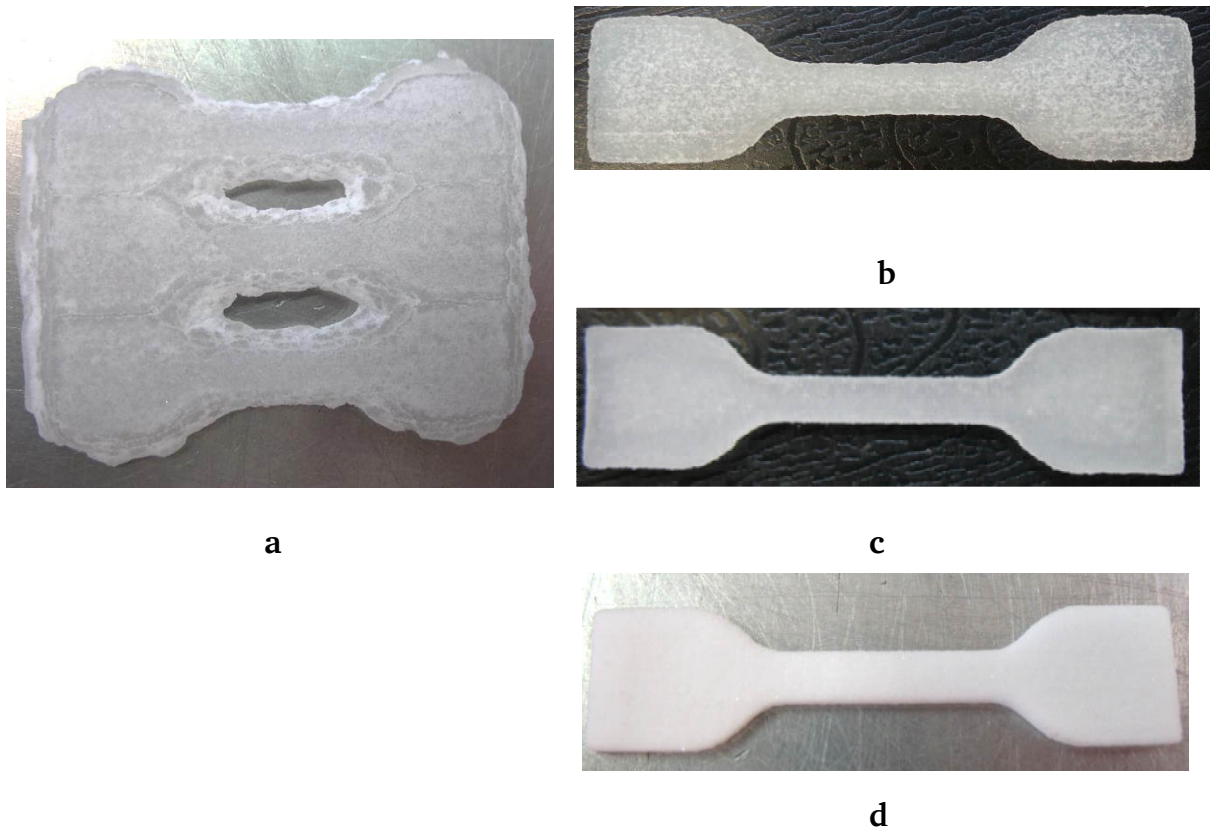
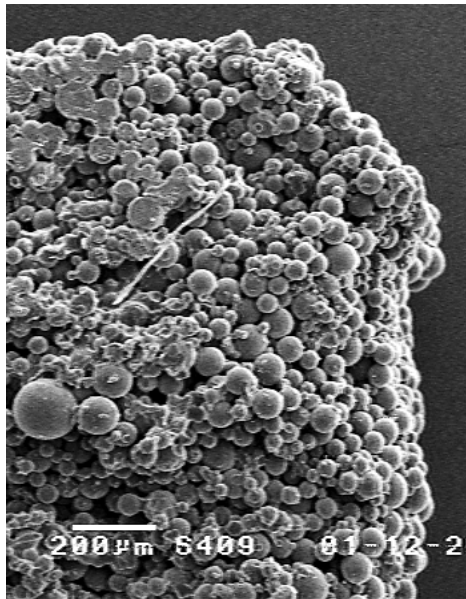
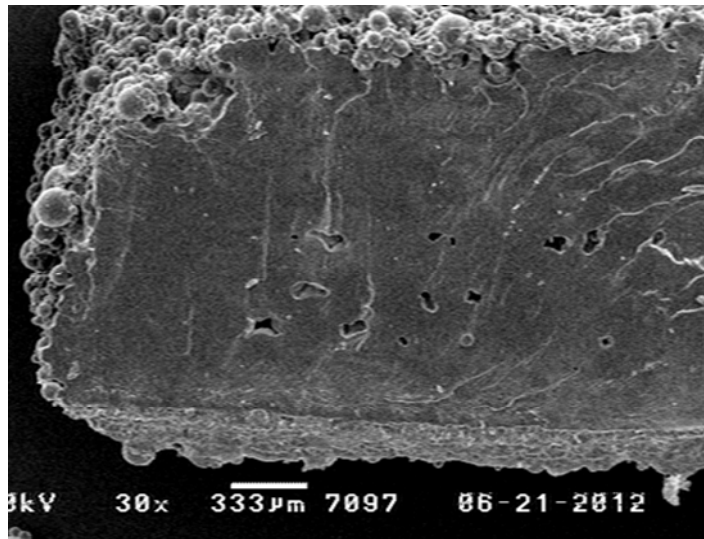


Abb. 8.11. Prüfkörper aus dem 3D-Druck mit (a) Polypor-Pulver ($F=80 \%$), (b) MB2_1-Pulver ($F=84 \%$), (c) MB2_1-Pulver ($F=53 \%$) und (d) Prüfkörper aus dem porösen Druck ($F=22 \%$).

Die REM-Aufnahmen in Abb. 8.12 beweisen die porenarme Struktur der MB2_1-Produkte. Die in Abb. 8.12a ins Auge fallende Porosität ist in Abb. 8.12b ganz verschwunden. Die MB2_1-Körner nehmen bei $F = 84 \%$ somit wunschgemäß die Tinte auf, lösen sich in ihr und verfließen dann zu einer fast homogenen, porenarmen Matrix. Bei $F = 54 \%$ ist eine gewisse Porosität vorgeplant. Wie Abb. 8.12c aber beweist, ist der Körper dennoch im Kern fast porenfrei. Die Porosität tritt nur in den Randzonen auf.



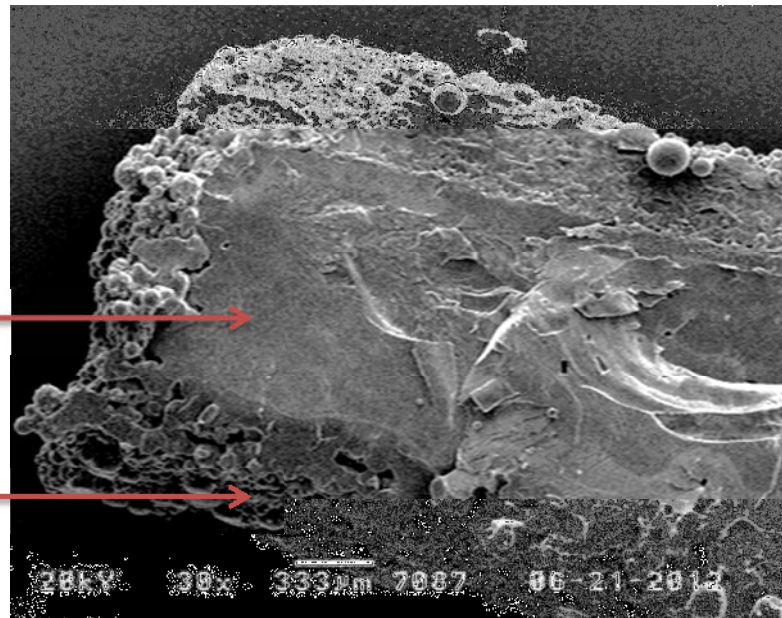
a



b

kompakter Kern

poröse Randzone



c

Abb. 8.12. Durchschnitte der Körper im REM:
(a) poröser Druck, (b) MB2_1 (F=84 %), (c) MB2_1 (F=53 %).

Das MB2_1-Pulver erlaubte erstmals den Druck mechanisch stabiler Körper (Abb. 8.13). Mit Festigkeiten von 25-28 MPa wurden typische Werte für schlagfeste Thermoplaste wie dem HIPS (high-impact polystyrene), einem Großprodukt der Industrie, erreicht. Leider waren sie aber noch nicht schlagfest, sondern immer noch spröde.

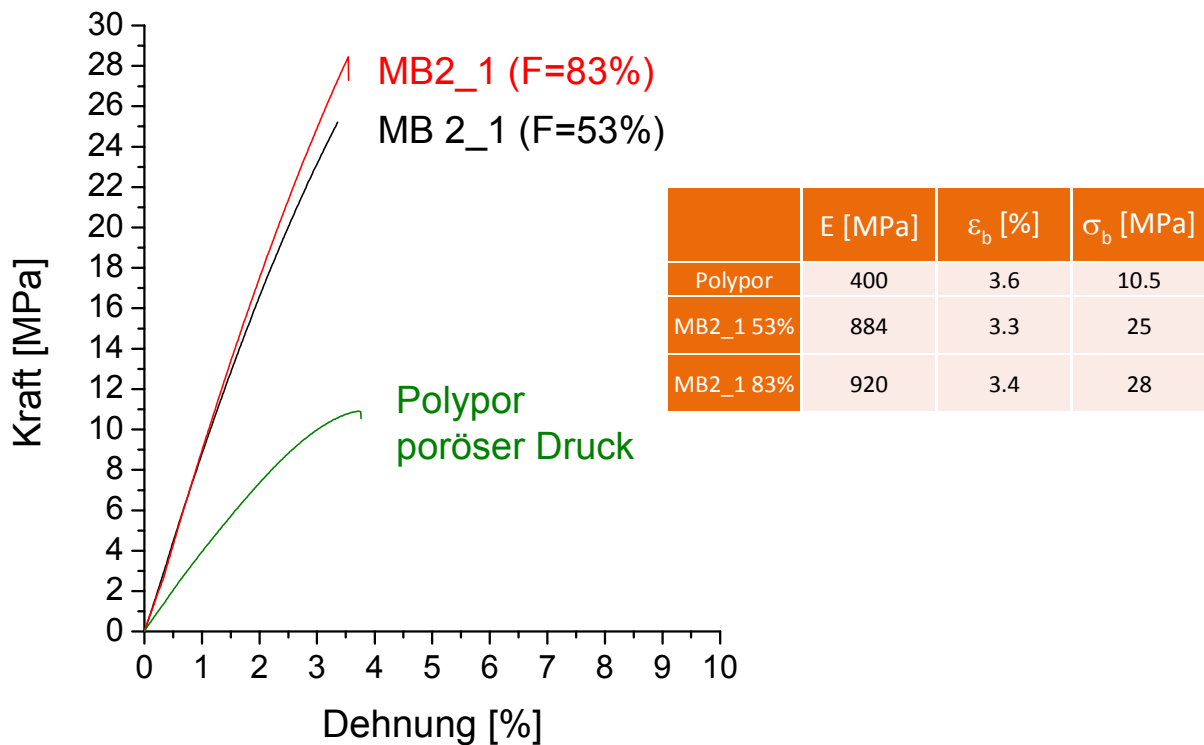


Abb. 8.13. Zug-Dehnungs-Diagramm und mechanische Kenndaten von Druckkörpern aus MB2_1-Pulver und von porösen Druckkörpern.

In Tests wurden der Tinte vor dem Druck 5 gew% des Vernetzers Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) zugegeben, um die Prüfkörper weiter aufzuhärten. Dies wirkte sich aber kaum aus. (Abb. 8.14).

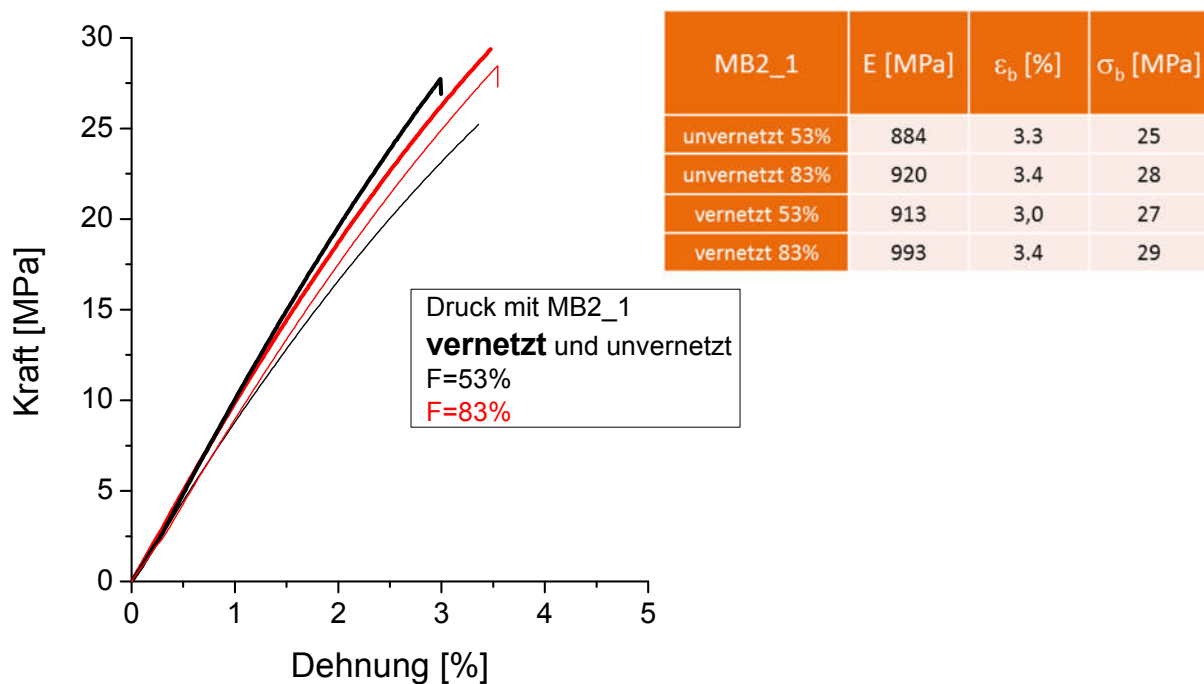


Abb.8.14. Mechanik vernetzter und nicht vernetzter Druckkörper aus MB2_1-Pulver.

Ein fertiger Druckkörper aus MB2_1-Pulver bestand beim Füllgrad $F = 84\%$ aus den Pulverpolymeren PMMA und PMMAcoPBA sowie dem Tintenpolymer PHEMA mit den Massenanteilen in Abb. 8.15. Er enthielt wenig PMMA, mehr PHEMA und noch mehr Copolymer PMMA₆₂coPBA₃₈. Alle drei sind, wie in Abb. 8.12b offensichtlich, miteinander ausreichend kompatibel, um eine homogen erscheinende Matrix zu bilden. Zweierlei ist zu betonen: Erstens, die harte, thermoplastische Komponente ist nicht vorwiegend das PMMA, sondern das PHEMA. Zweitens, die weiche, elastomere Komponente herrscht immer noch vor, aber nicht mehr so extrem wie im Pulver selbst.

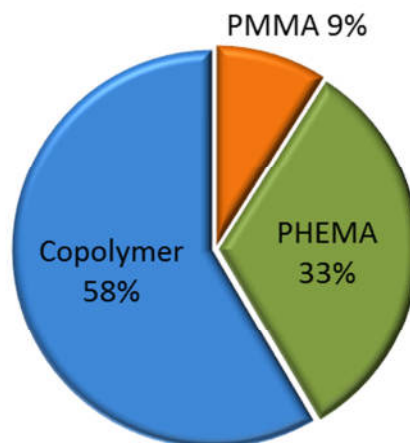


Abb. 8.15. Zusammensetzung (gew%) eines Druckkörpers aus MB2_1-Pulver bei $F = 84\%$.

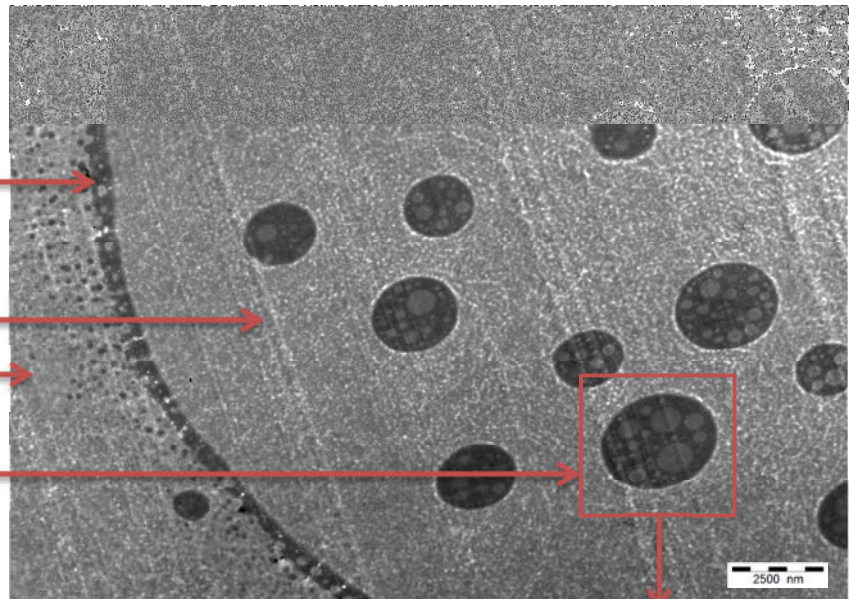
Die TEM-Aufnahme in Abb. 8.16 zeigt die Innenstruktur der MB2_1-Produkte genauer. Die Copolymermatrix der Perlen hat sich vollständig mit dem Tintenpolymer PHEMA gemischt. Die Salamidomänen des PMMA in den Pulverkörnern blieben dagegen unverändert. Zuweilen sind noch aufgebrochene PMMA-Schalen der Perlen zu finden.

In Abb. 8.17 wird die kompakte Druckstrategie aus Abb. 3.8 nochmals aufgegriffen, um zu zeigen, inwieweit der Plan eines kompakten 3D-Drucks mit dem MB2_1-Pulver gelang: Die dem Pulver zugegebene Tinte löste die MB2_1-Perlen beim Drucken, also in 1-2 min, nicht ganz auf, was der Löseversuch in Abb. 8.9 bewies (Abb. 8.17b). Das Pulver nahm die Tinte aber schnell an und löste sich dann bei der nachgeschalteten Lagerung der Körper darin auf (Abb. 8.17a). Als ungelöste Reste der Perlen blieben nur die aufgebrochene PMMA-Schale und die PMMA-Salamidomänen aus Abb. 8.16 zurück.

Aufgebrochene
PMMA-Schale

Blend aus Tintenpolmer
und Copolymer
des Pulvers

Nicht gelöste
Salamidomäne



Copolymer PMMAcoPBA

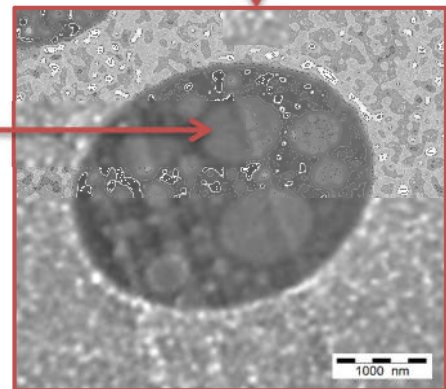
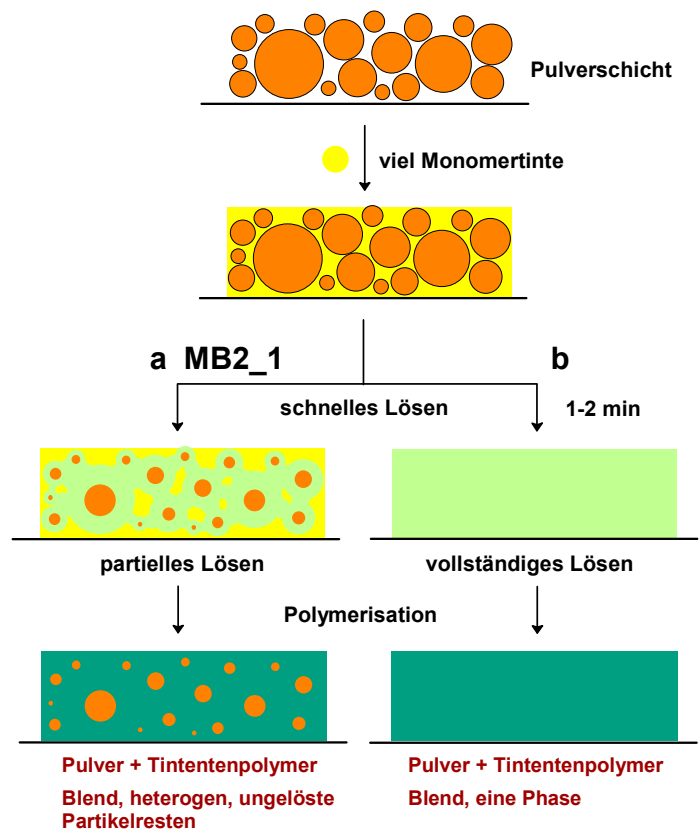


Abb. 8.16.
Dünnschnitt des fertigen Druckkörpers (TEM)
und Vergrößerung einer PMMA-Salamidomäne.

Abb. 8.17.
Kompakte Druckstrategien:
(a) partielles Lösen des Pulvers,
(b) vollständiges Auflösen schon
während dem Druck.



9 MB2_2-Pulver

9.1 Synthese des MB2_2-Pulvers

Die Synthese des MB2_2-Pulvers wurde wie die Synthese des MB2_1-Pulvers durchgeführt (Tab. 8.1, Abb. 8.2), aber mit einer längeren MMA-Polymerisationszeit von 90 min entsprechend dem Primärumsatz $U_{\text{MMA}} = 25\%$ (Tab. 9.1, Abb. 9.1). Am Ende entstand ein Polymergemisch $\text{PMMA}_{17}/(\text{PMMA}_{60}\text{coPBA}_{40})_{83}$.

Tab. 9.1 Rezeptur der Synthese von MB2-Pulver mit 25 % MMA-Umsatz.

MMA	125 g
BPO	1.25 g
Wasser	500 g
KL-Polymer	5 g
Rühren 400 U/min	1 h
Polymerisation 75°C	90 min
Abkühlen, 25°C	
BA	62 g
BPO	0.6 g
Rühren 400 U/min	18 h bei 25°C
Polymerisation 75°C	4 h

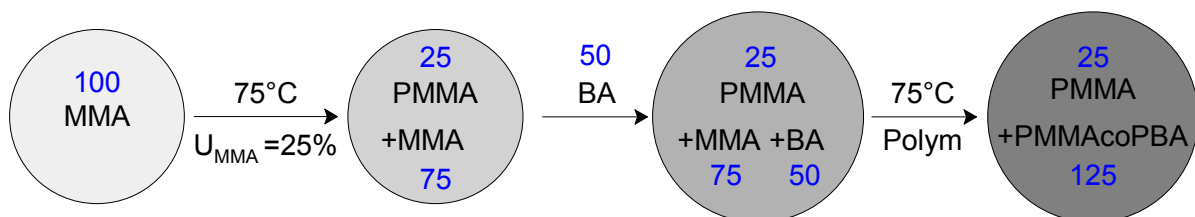


Abb. 9.1. Zusammensetzung der MB2_2-Perlen bei den Stufen der Synthese ($U_{\text{MMA}}=25\%$).

Wegen des erhöhten Primärumsatzes war das Gemisch PMMA-MMA schon viskoser, weshalb die MB2_2-Körner am Schluss größer ausfielen als die MB2_1-Körner. Die Viskosität erschwerte auch das Eindringen des BA, das die Perlen selbstbeschleunigend aufquoll. Perlen, die bereits BA aufgenommen hatten, nahmen weiteres BA schneller auf, wobei sie immer größer wurden. Die Größenverteilung war im Produkt entsprechend breit, weshalb es in Siebfractionen getrennt werden musste.

Die REM-Aufnahme in Abb. 9.2 zeigt die Hauptfraktion (56 gew%) mit Körnern von $<180\text{ }\mu\text{m}$ Größe. Die Verteilung ist vergleichsweise eng. Gegenüber Abb. 8.3 fällt auf, dass die kleinsten Körner fehlen.

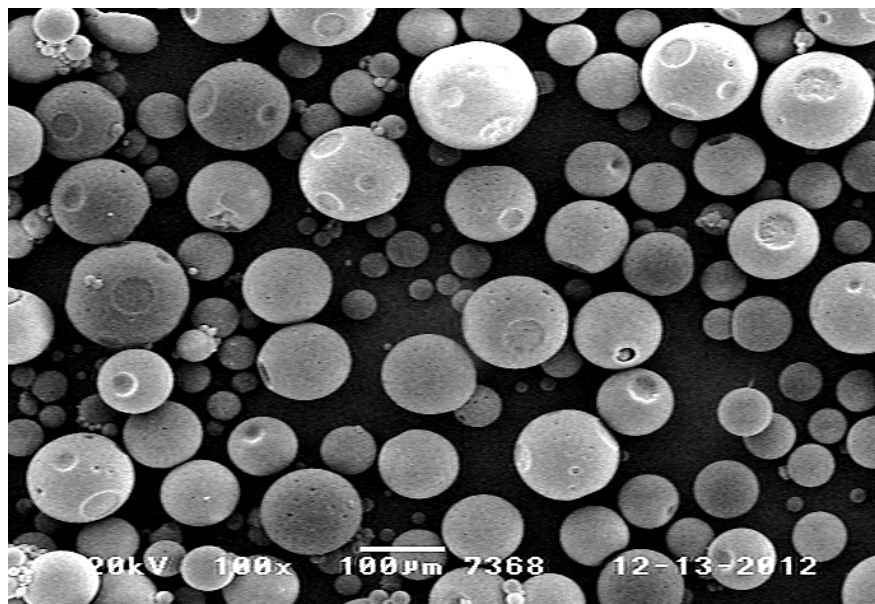


Abb. 9.2. REM-Aufnahme der MB2_2-Perlen der Siebfraction $<180\text{ }\mu\text{m}$.

Die TEM-Aufnahmen in Abb. 9.3 zeigen die Innenstrukturen. Der erhöhte PMMA-Anteil resultierte überwiegend in einer Kornarchitektur invers zu der der MB2_1-Körner: Das PMMA bildet die Matrix, in der die Copolymerdomänen verteilt sind. Der Copolymeranteil ist nicht immer gleich: Die Siebfraction mit Körnern $<180\text{ }\mu\text{m}$ aus Abb. 9.2 enthält weniger Copolymer (Abb. 9.3a) als die Fraktion mit Körnern $180\text{--}350\text{ }\mu\text{m}$ (Abb. 9.3b). Wie Abb. 9.4 demonstriert, wurden in den MB2_2-Körnern tatsächlich alle Übergänge von der MB2_1-Struktur bis zu der inversen Struktur gefunden.

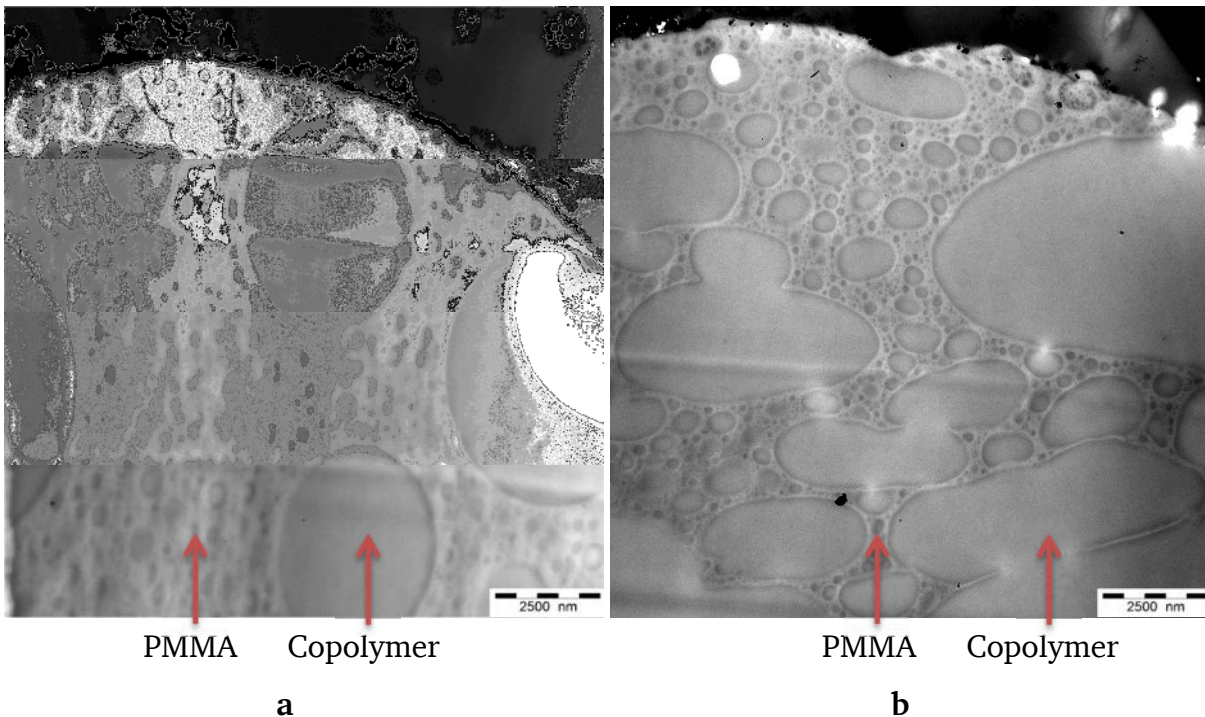


Abb. 9.3 Dünnschnitte von MB2-Perlen bei $U_{\text{MMA}}=25\%$: Perle (a) kleiner 180 µm, (b) größer 350 µm.

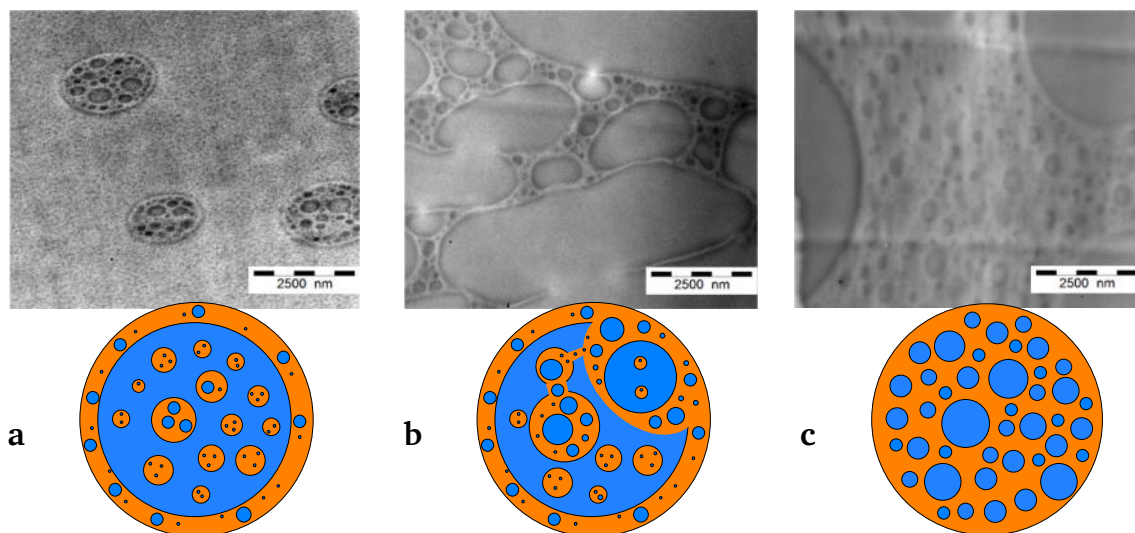


Abb. 9.4. Phasenmorphologien mit (a) Copolymer-Matrix, (b) PMMA-Strängen und (c) PMMA-Matrix.

Um einheitlich die inverse Struktur mit einer PMMA-Matrix einzustellen, wurden zwei Maßnahmen ergriffen: Zum einen wurde der MMA-Primärumsatz nochmals auf $U_{\text{MMA}} = 30\%$ erhöht, womit eine PMMA-Matrix sichergestellt wurde. Desweiteren wurde die Quelltemperatur von Raumtemperatur auf $T_{\text{quell}} = 45^\circ\text{C}$ angehoben, wo die vorpolymerisierten Perlen niederviskoser waren, weshalb der BA-Quellprozess schneller und ebenmäßiger ablief. Die Synthesestufen dieses endgültigen MB2_2-Produkts

sind in Abb. 9.5 zusammengefasst. Die Massenanteile der beteiligten Komponenten gehen aus Abb. 9.6 hervor.

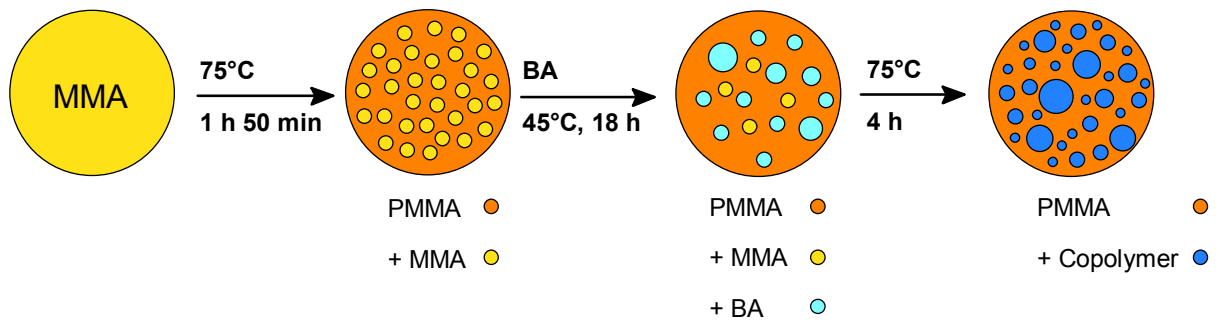


Abb. 9.5. Stufen und Parameter der Synthese von MB2_2-Pulver.

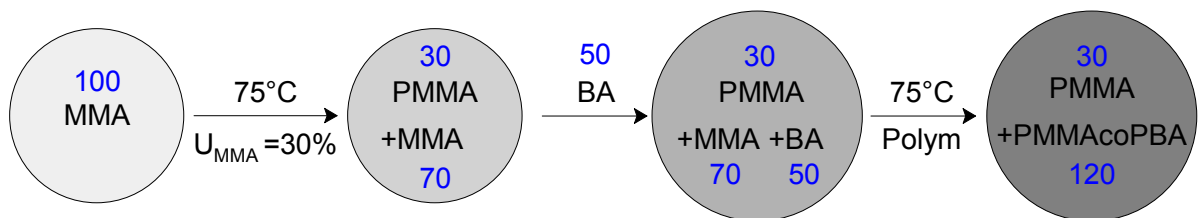


Abb. 9.6. Zusammensetzung der MB2_2-Perlen bei den Stufen der Synthese ($U_{\text{MMA}}=30\%$).

Daraus ergibt sich das Produktgemisch $\text{PMMA}_{20}/(\text{PMMA}_{58}\text{coPBA}_{42})_{80}$.

9.2 Eigenschaften des MB2_2-Pulvers

Die REM-Aufnahme in Abb. 9.7 charakterisiert das fertige MB2_2-Pulver. Es bestand erwartungsgemäß aus runden Perlen. Die Korngrößenverteilung wird in Abb. 9.8 im Vergleich mit dem MB2_1-Pulver gezeigt. Die Schüttdichte war mit 710 kg/m^3 aber gleich wie beim MB2_1-Pulver.

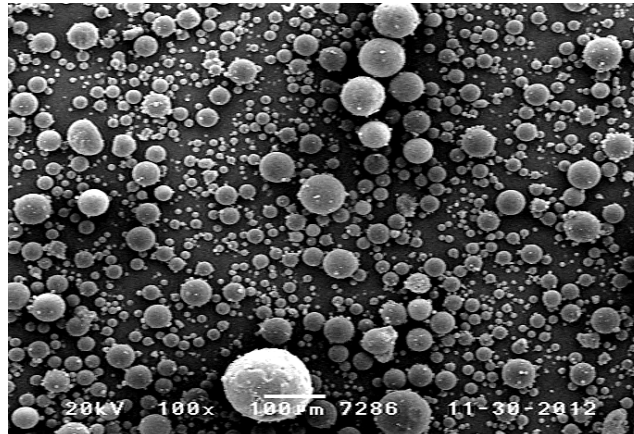


Abb.9.7. REM-Aufnahme der MB2_2-Perlen.

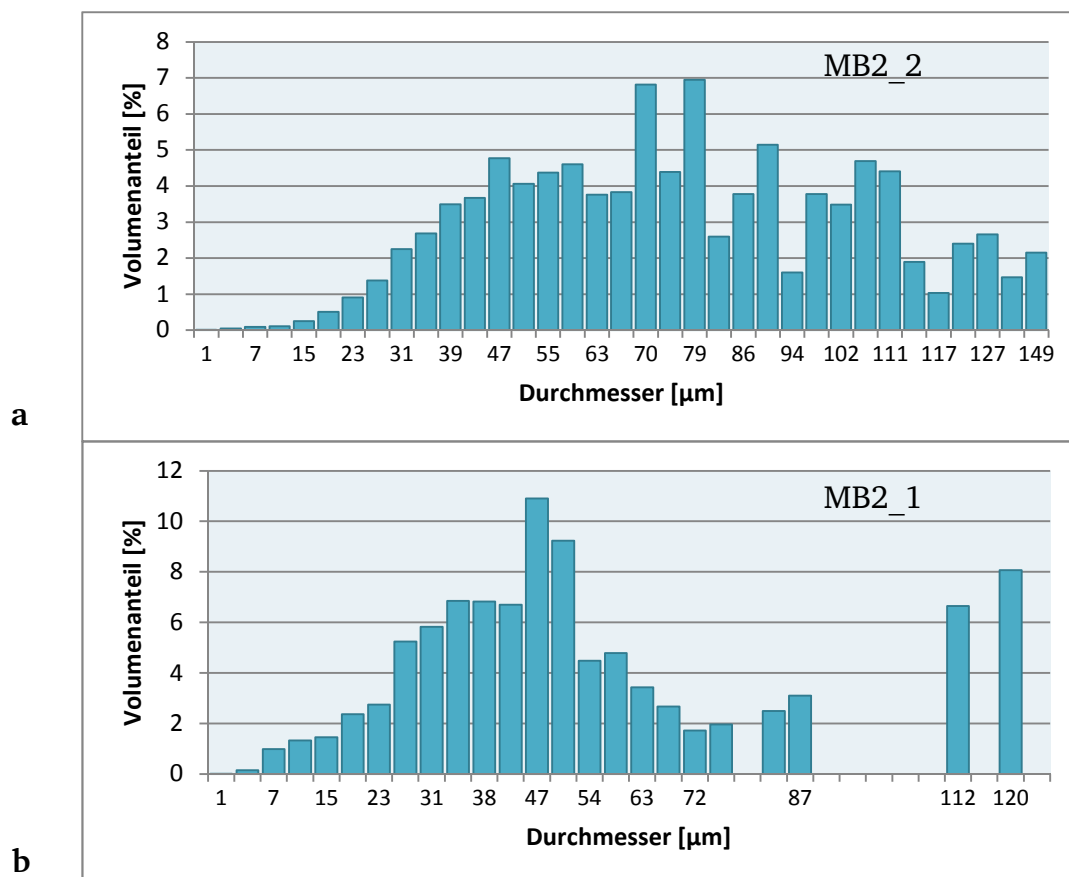


Abb. 9.8. Größenverteilung von (a) MB2_2- und (b) MB2_1-Pulver.

Auch nach Monaten war das Pulver noch sehr gut fließfähig und rakelbar. Die Schicht in Abb. 9.9 ist dicht gepackt und frei von Spurrillen



Abb. 9.9 150 µm dünne Schicht des MB2_2-Pulvers.

Das MB2_2-Pulver enthielt mehr PMMA und ein PBA-reicheres Copolymer als das MB2_1-Pulver. In der DSC-Kurve in Abb. 9.10 ist der Glasübergang des PMMA bei 120°C deshalb besser ausgeprägt und der Übergang des Copolymers liegt etwas tiefer, bei $T_g = 42^\circ\text{C}$.

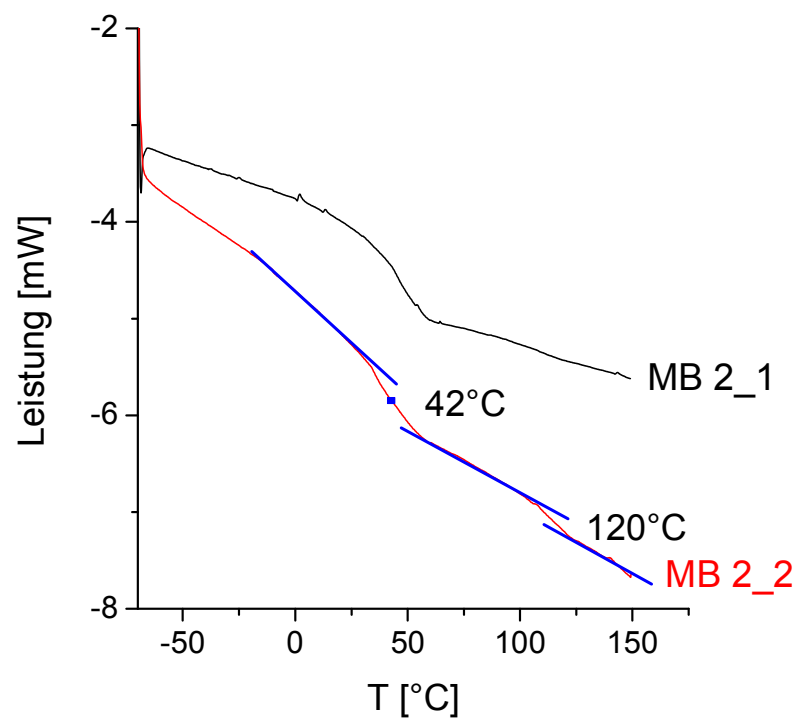


Abb. 9.10. DSC-Kurve des MB2_2-Pulvers im Vergleich zum MB2_1-Pulver.

Die neuen MB2_2-Perlen hatten stets die gewünschte Architektur (Abb. 9.11), mit $< 3 \mu\text{m}$ großen Copolymerdomänen in der PMMA-Matrix.

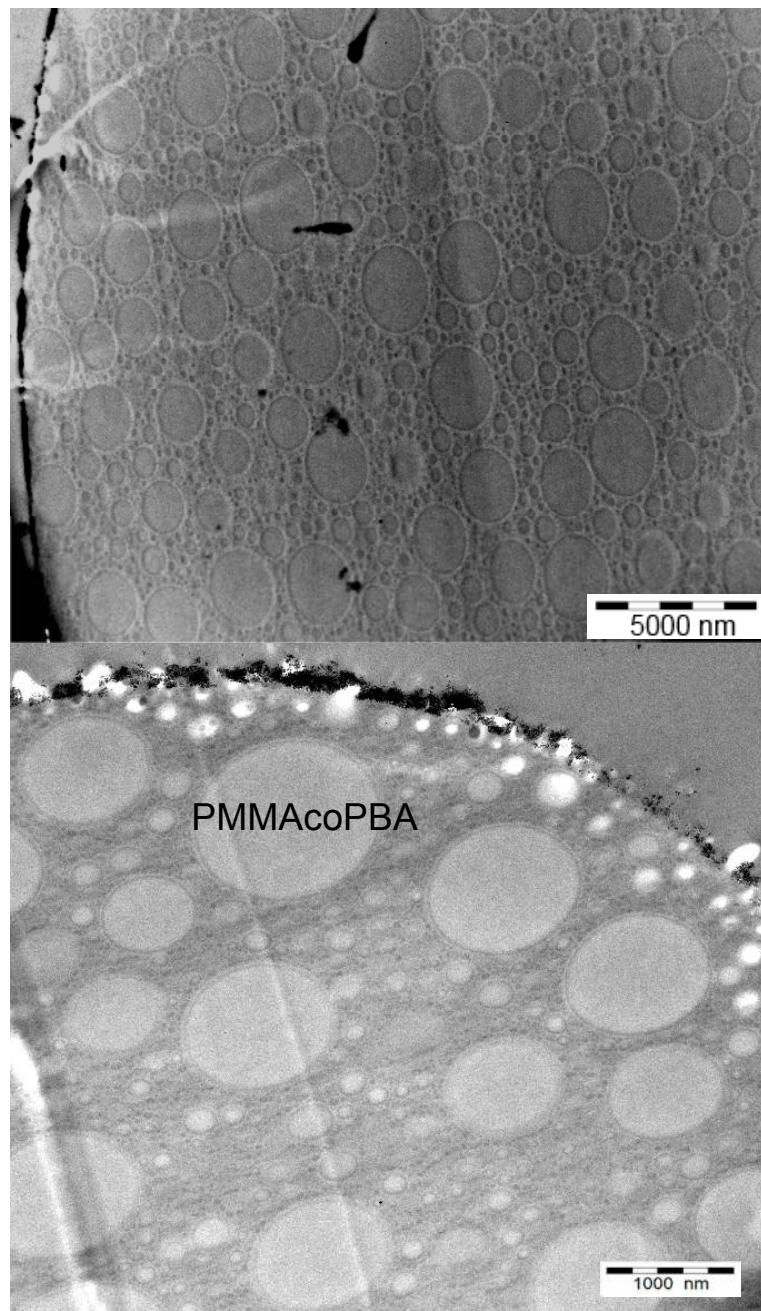
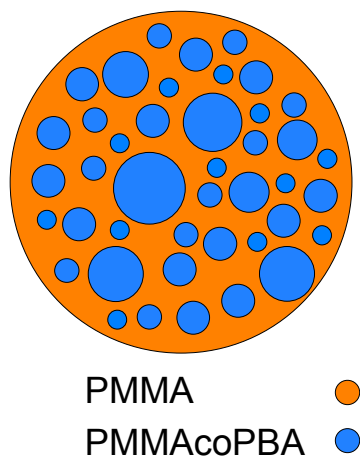


Abb. 9.11. Dünnschnitte von MB2_2-Pulverkörnern mit PMMA-Matrix und Copolymer-Domänen.

Unter einem Tropfen HEMA lösten sich die Copolymerdomänen am Perlenrand in Sekunden, worauf die Tinte ins Innere der Perlen vordrang. Danach zerfielen die Perlen und nach 10 min war das Copolymer vollständig gelöst, nur die Bruchstücke der PMMA-Matrix blieben zurück (Abb. 9.13).

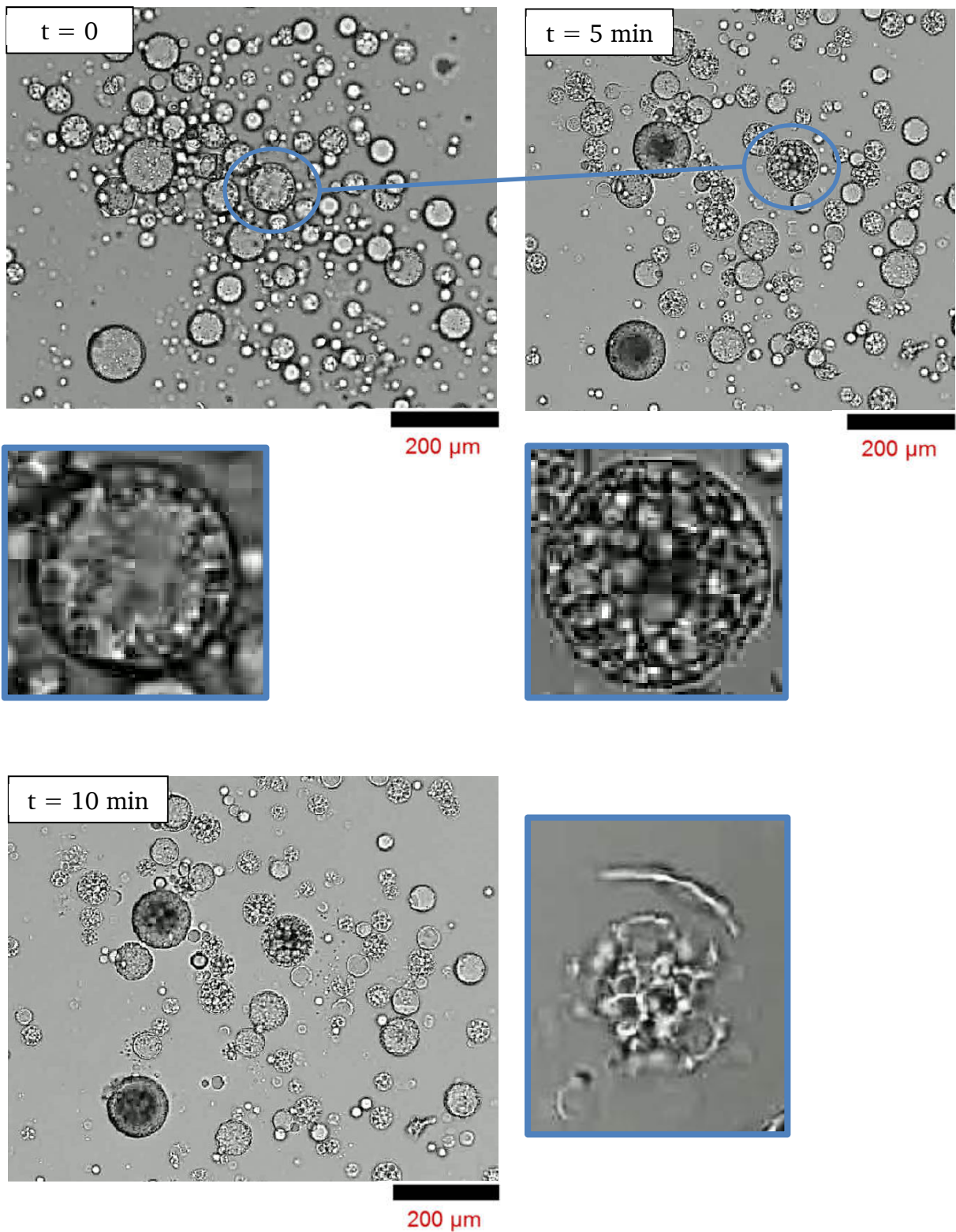


Abb. 9.12. Lösen von MB2_2-Pulverkörnern in HEMA zu verschiedenen Zeiten mit Vergrößerung eines Korns.

Eine Perle wurde 3 min in HEMA angelöst und dann im REM inspiziert. Wie Abb. 9.13 zeigt, sieht man deutlich die herausgelösten Copolymerdomänen auf der Oberfläche.

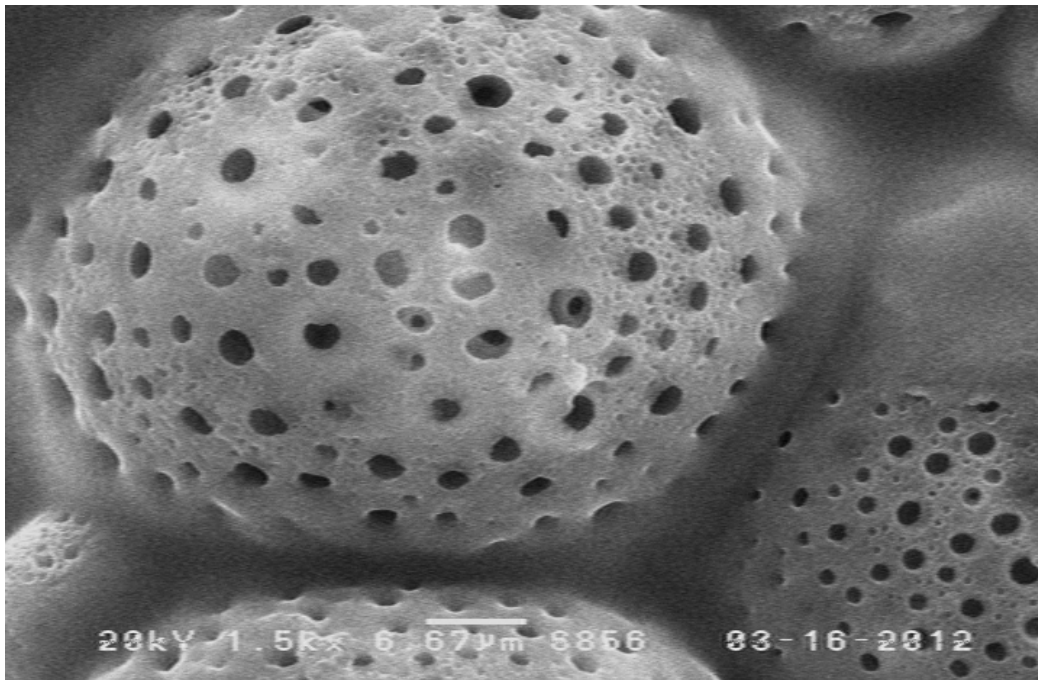


Abb. 9.13. Isolierte PMMA-Matrix nach dem Lösen der Copolymer-Domänen (REM).

9.3 3D-Druck mit MB2_2-Pulver

Wie beim Druck mit dem MB2_1-Pulver wurden Prüfkörper aus dem MB2_2-Pulver gedruckt und nach der Standard-Methode mit Barbitursäure/Kupfer(II) polymerisiert (Kap. 8.3). In Abb. 9.14 sind die Druckparameter für den Druck mit einem Füllgrad $F = 84\%$ angegeben. Zudem wurden Druckversuche bei $F = 53\%$ durchgeführt.

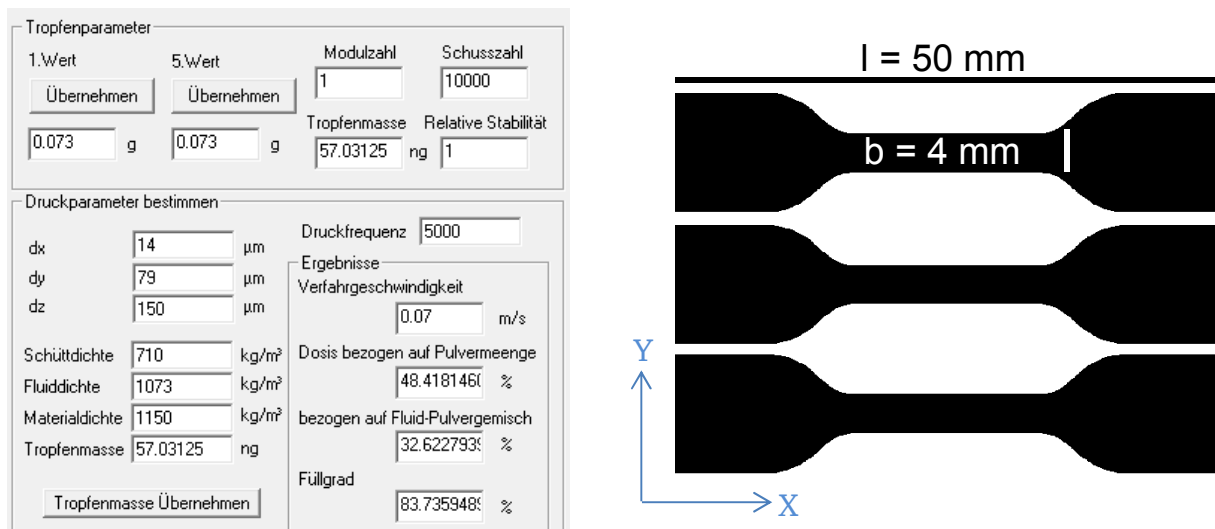
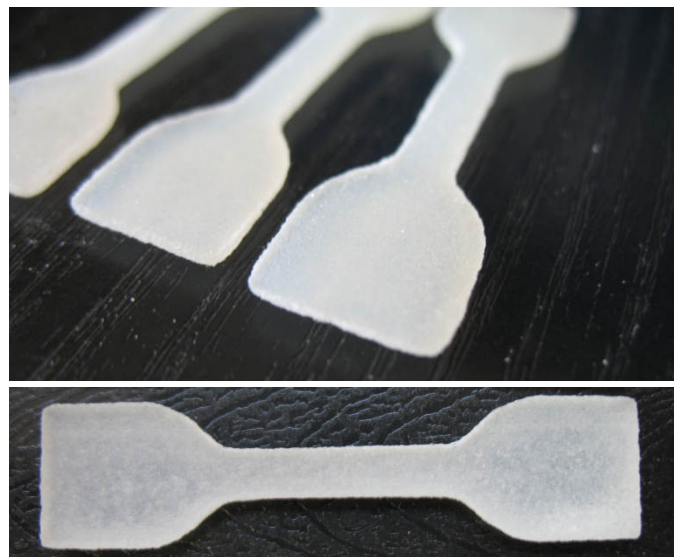


Abb. 9.14. (a) Parameter des Druckversuches mit MB2_2-Pulver und HEMA ($F = 84\%$), (b) Bild mit dem Querschnitt dreier Prüfkörper.

In Abb. 9.15 und Abb. 9.16 werden die Druckprodukte vorgestellt. Das MB2_2-Pulver hielt die Drucktinte ebenso gut zurück wie das MB2_1-Pulver. Auch die Qualität war ähnlich (Abb. 8.11): Die Körper waren formtreu und transluzent.

Abb. 9.15.
Prüfkörper aus dem 3D-Druck
mit MB2_2-Pulver.
($F=84\%$)



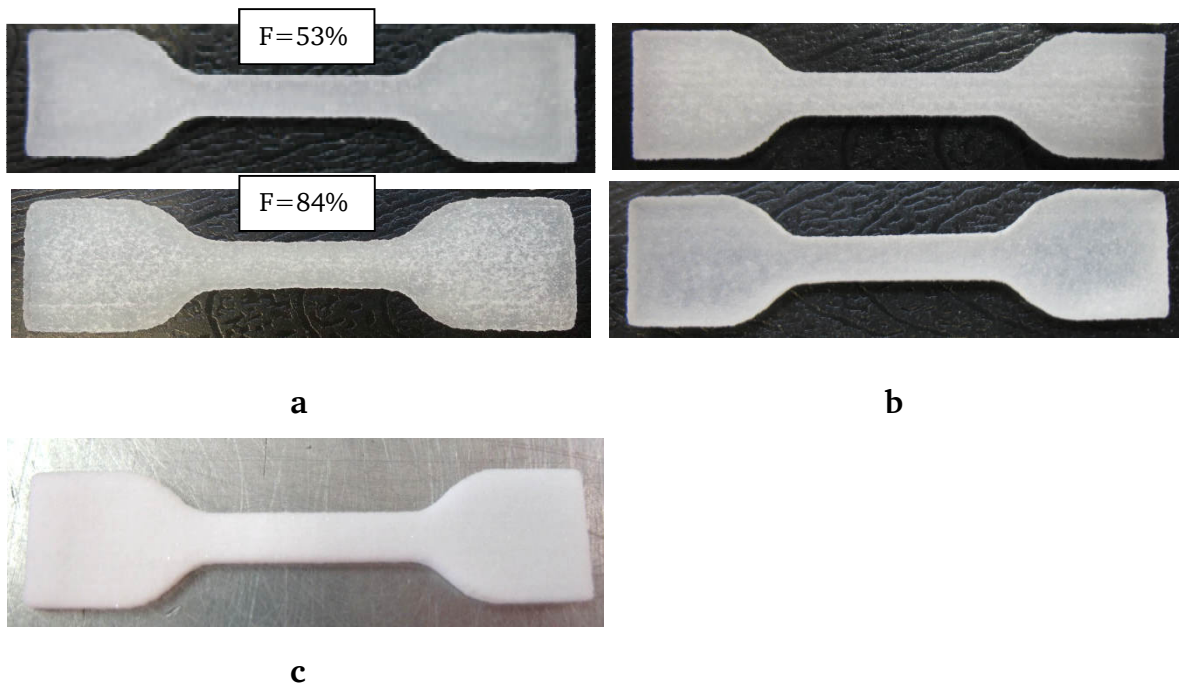
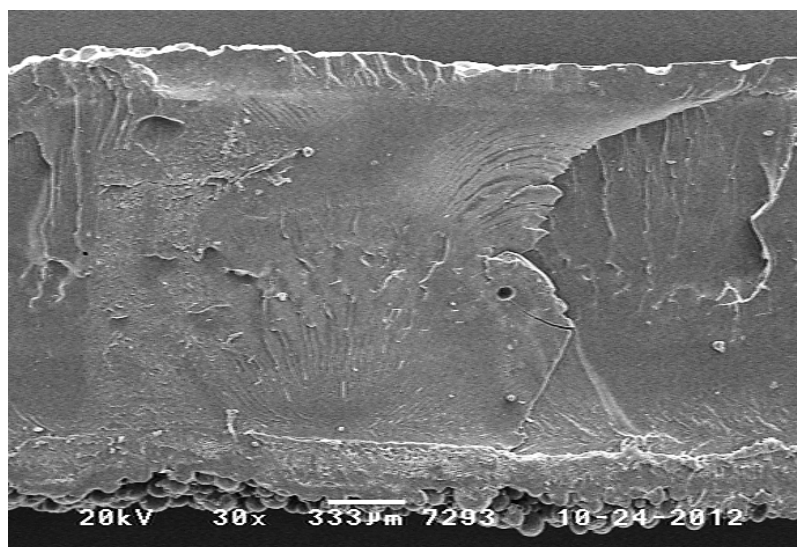


Abb. 9.16. Prüfkörper aus dem 3D-Druck mit (a) MB2_1-Pulver, (b) MB2_2-Pulver und (c) aus dem porösen Druck.

a



b

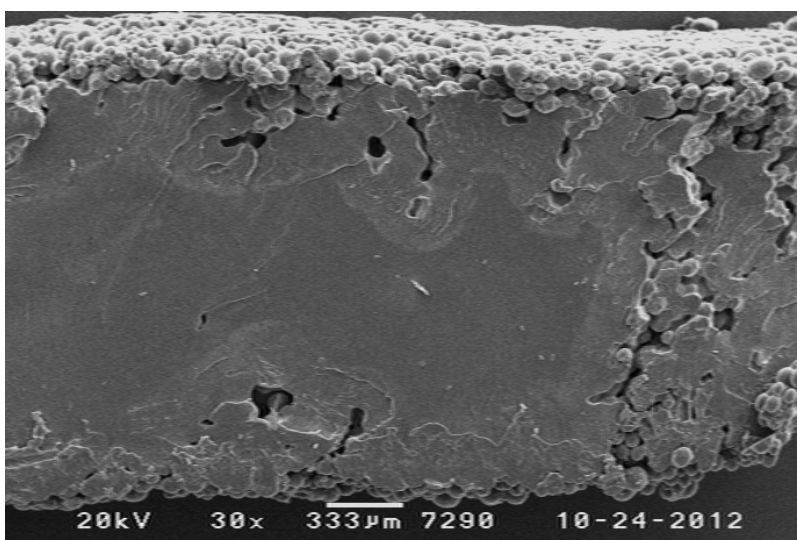


Abb. 9.20.
Durchschnitte von
MB2_2-Druckkörpern (REM):
(a) F=84 %,
(b) F=53 %

Durchschnitte der Körper bewiesen im REM, dass der kompakte Druck perfekt gelang. Bei dem Füllgrad $F = 84\%$ war der Körper vollkommen homogen und nahezu porenfrei (Abb. 9.20a). Auch der Körper mit $F = 53\%$ war nur im Randbereich porös und kavitiert (Abb. 9.20b).

Die Qualität des MB2_2-Pulvers zeigte sich dann bei den mechanischen Tests (Abb. 9.21). Die Prüfkörper waren nicht nur fest, sondern auch schlagzäh. Die Daten für $F = 84\%$, eine Zugfestigkeit von $\sigma_s = 28$ MPa und eine Bruchdehnung von $\varepsilon_b = 55\%$, entsprechen denen des industriellen schlagfesten Polystyrols (HIPS, Tab. 9.2). Besseres kann nicht erwartet werden.

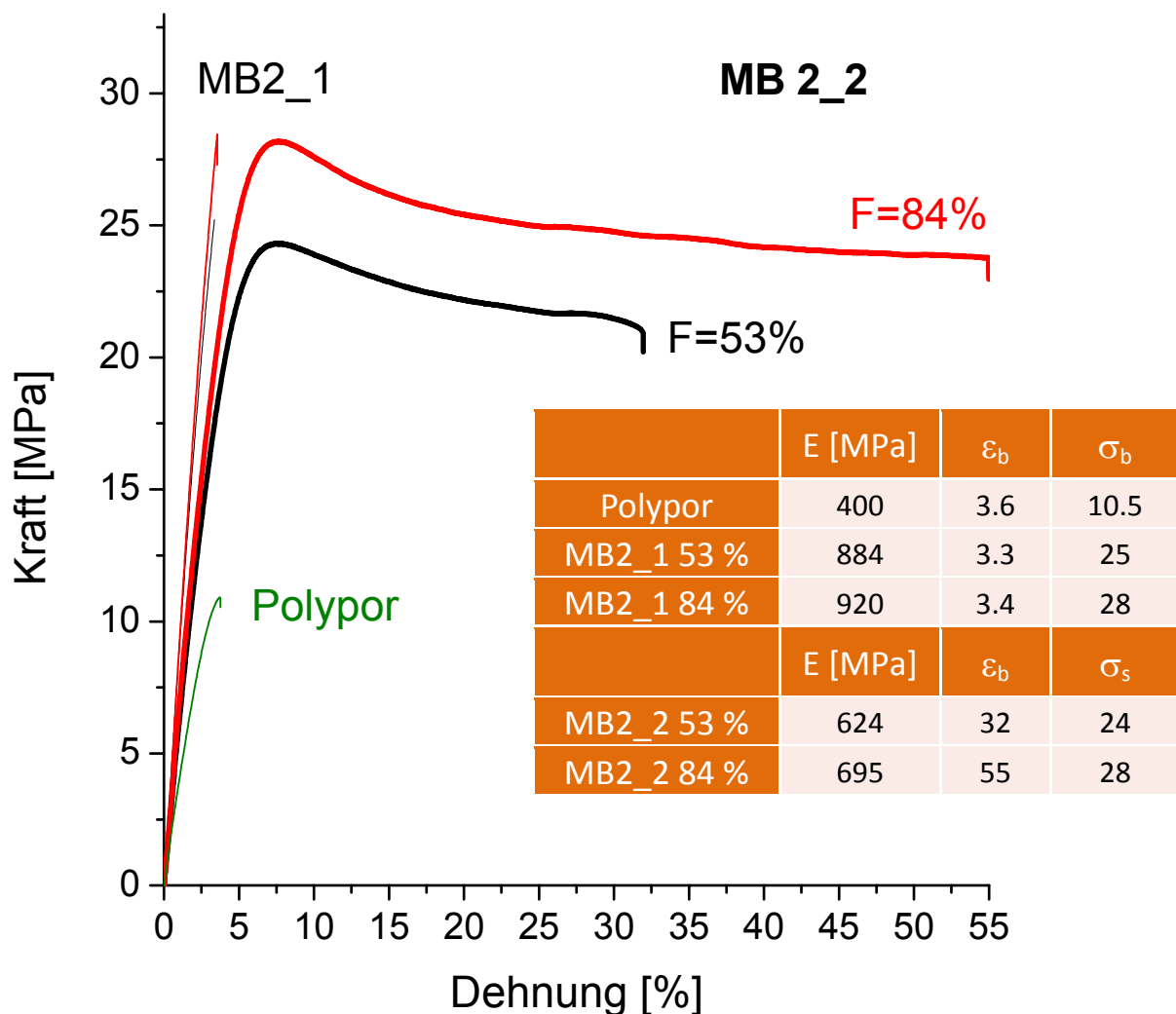


Abb. 9.21. Zug-Dehnungs-Diagramme der MB2_2-Prüfkörper im Vergleich zu spröden Prüfkörpern.

Tab. 9.2 Mechanische Kenndaten schlagzäher Thermoplaste.

	ε_b [%]	σ_s [MPa]	σ_b [MPa]
PMMA ¹	48	38	36
ABS ²	50	42	40
HIPS ²	52	19	24
MB 2_2 F=84%	55	28	24

¹ PBA modifiziertes PMMA ^[173]

² Produktdatenblätter ^{[174], [175]}

Auch der Mechanismus der Deformation glich dem der schlagfesten Thermoplasten: Am Fließpunkt, dem Maximum der Zugdehnungskurve, entstanden Mikrorisse (Crazes). Der Prüfkörper wurde weiß opak (Weißbruch, Abb. 9.22). Diese Crazes fördern immer die Deformation und rufen keinen Bruch hervor.



Abb. 9.22. Prüfkörper aus MB2_2-Pulver (F=84 %) nach der Prüfung. Opaker, weißer Steg.

In Abb. 9.23 werden die Zusammensetzungen der Druckprodukte MB2_1 und MB2_2 bei einem Füllgrad von $F = 84\%$ verglichen. Die Unterschiede sind nicht groß, verursachen aber den entscheidenden Unterschied in der Kornarchitektur.

Die TEM-Aufnahmen in Abb. 9.24 und Abb. 9.25 lassen noch mehr erkennen: Die Elastomerdomänen der Pulverkörner lösten sich beim Drucken und der anschließenden Lagerung nicht wie erwartet ganz in der Drucktinte auf. Die Tinte drang vielmehr nur am Rand in die Perlen vor, bis $10\ \mu\text{m}$ tief. Nach ihrer Polymerisation bildete ihr Polymer PHEMA eine Blendstruktur mit dem aus den Perlen herausgelösten Copolymer.

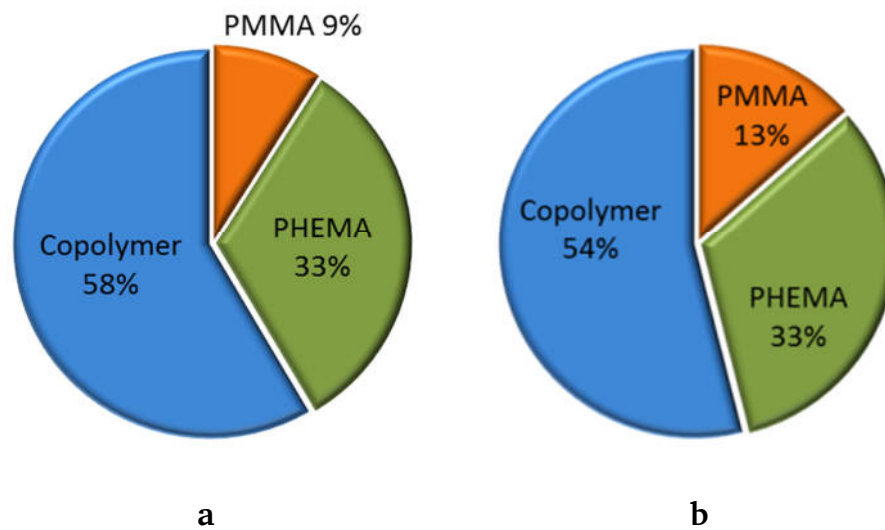


Abb. 9.23. Zusammensetzung fertiger Druckkörper bei 84 % Füllgrad:
(a) MB2_1-Pulver und (b) MB2_2-Pulver.

Das Innere der Perlen wurde von der Tinte nie erreicht, weshalb es unverändert aus den Copolymerdomänen bestand, die dem Druckprodukt dann seine Schlagzähigkeit verleiten.

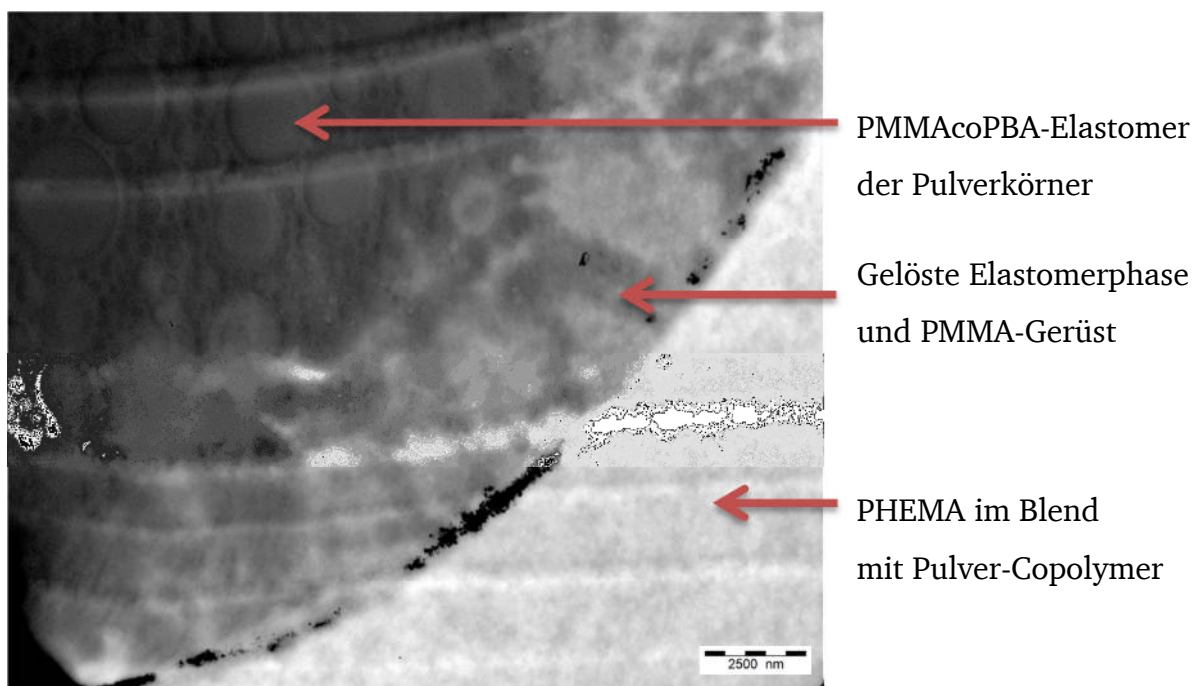


Abb. 9.24. Partiiell gelöste Suspensionsperle im fertigen Druckkörper aus MB2_2-Pulver.

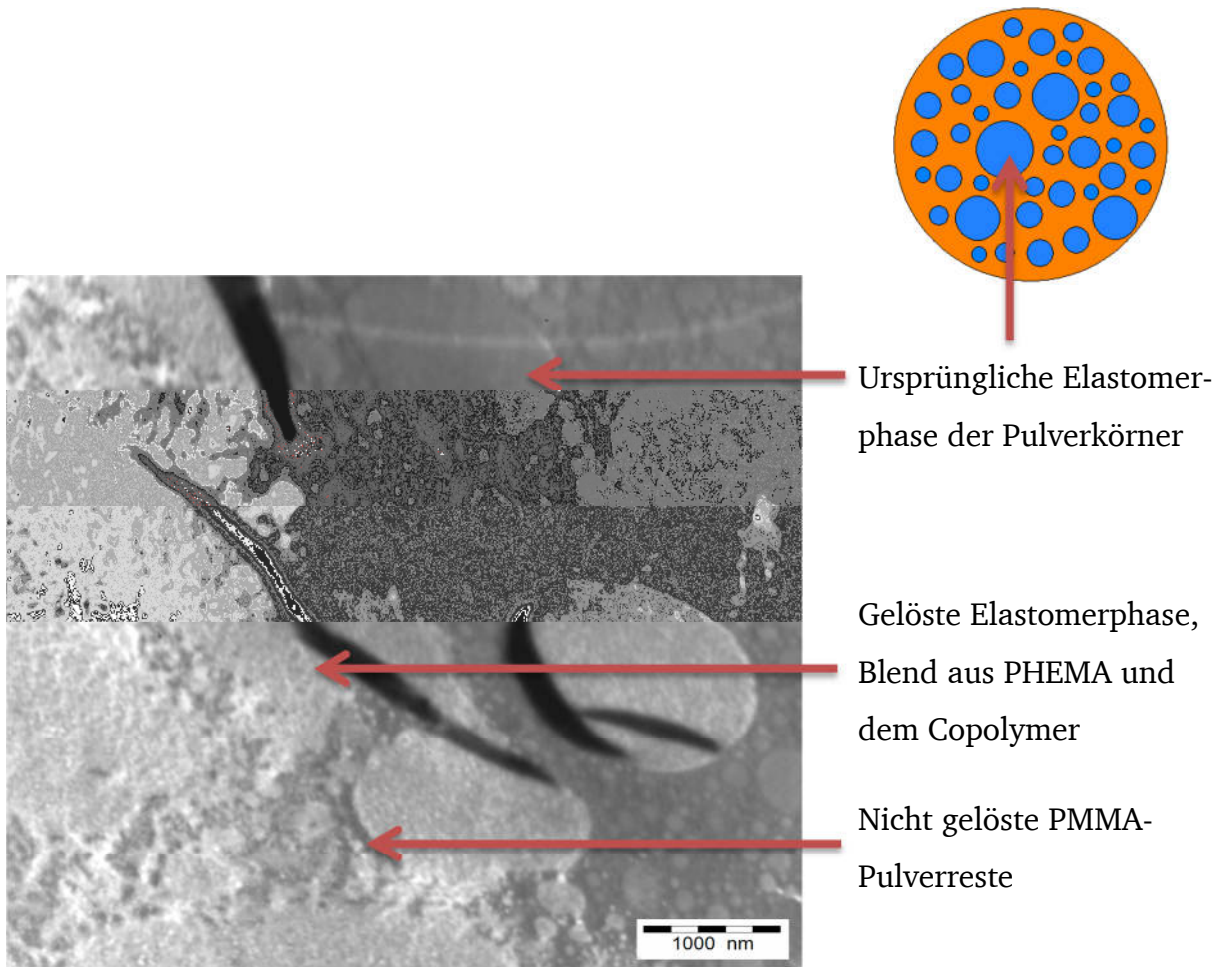


Abb. 9.25. Gelöste und ungelöste Copolymer-Domänen im fertigen MB2_2-Druckkörper.

Das MB2_2-Produkt bestand somit genauer aus vier Komponenten, dem PMMA, dem PHEMA, im Blend mit dem Copolymer PMMAcoPBA und den nicht gelösten Copolymer-Domänen (Abb. 9.26).

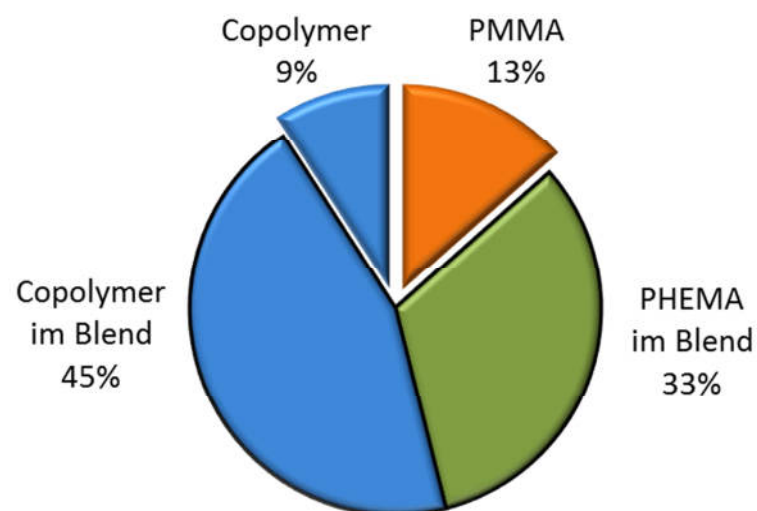


Abb. 9.26. Gewichtsanteile der Komponenten des MB2_2-Druckkörpers mit F=84 %.

In einem abschließenden Druckversuch wurden der Tinte wiederum 5 gew% EGDMA zugegeben. Die Vernetzung verfestigte das Tintenpolymer etwas, versprödete es aber auch (Abb. 9.27).

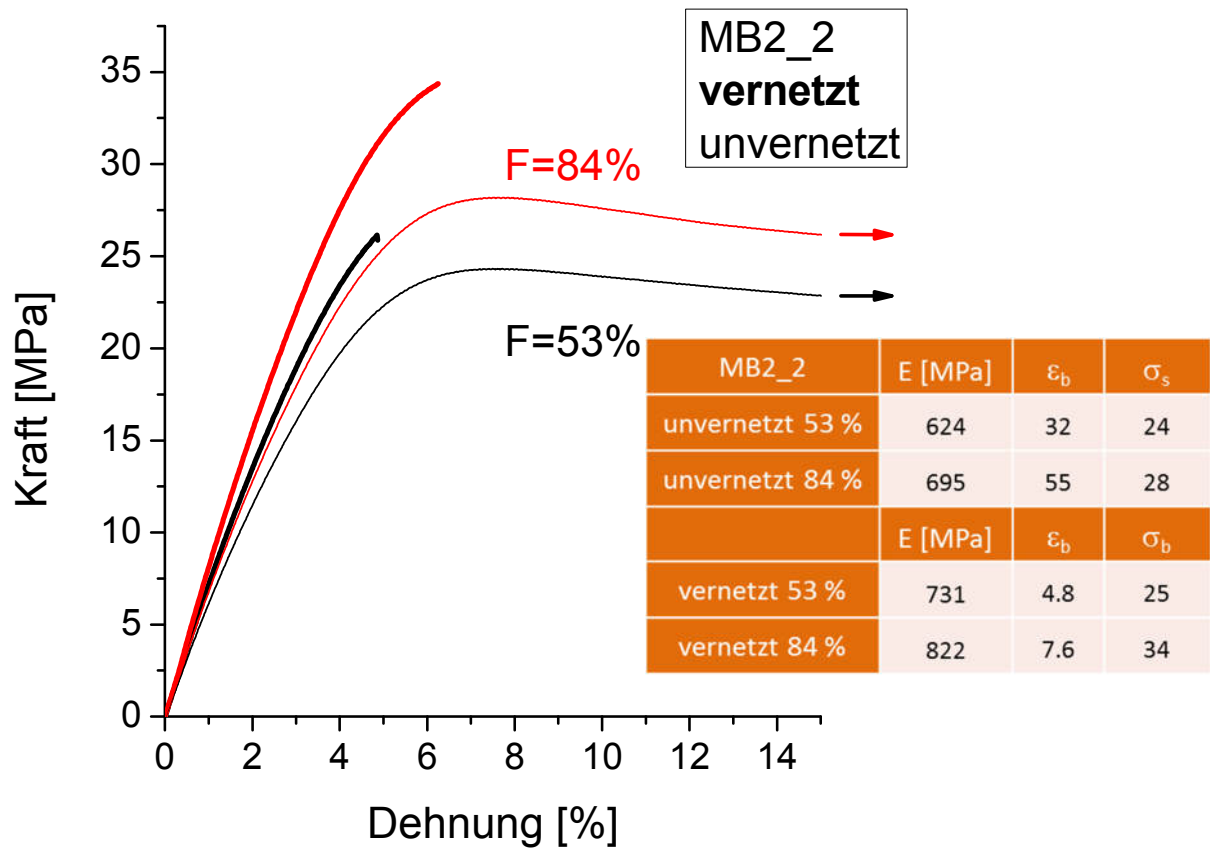


Abb. 9.27. Zug-Dehnungs-Diagramme vernetzter und unvernetzter Prüfkörper aus dem 3D-Druck mit MB2_2-Pulver.

10 Polymerisation im Pulverbett

Die Polymerisation der HEMA-Tinte, durch die die Druckkörper verfestigt wurden, lief wesentlich nicht während des Druckprozesses, sondern erst danach im Pulverbett ab. Ein hoher Polymerisationsumsatz p war wichtig für die mechanische Stabilität der Druckkörper. Dieser Aspekt wurde genauer analysiert. Dazu wurden einfache Quader gedruckt, deren Maße in Abb. 10.1 angegeben sind. Sie bestanden wie die Prüfkörper in Kap. 8 und Kap. 9 aus 14 Schichten der Dicke $D = 150 \mu\text{m}$. Diese Quader wurden wie die Prüfkörper mit Füllgraden $F = 53 \%$ und $F = 84 \%$ gedruckt und mit dem Barbitursäure/Kupfer(II)-Initiatorsystem ($c_{\text{BS}} = 0.75 \text{ gew\%}_{\text{HEMA}}$, $c_{\text{Cu}} = 0.06 \text{ gew\%}_{\text{HEMA}}$, Kap.4.3.2) auspolymerisiert.

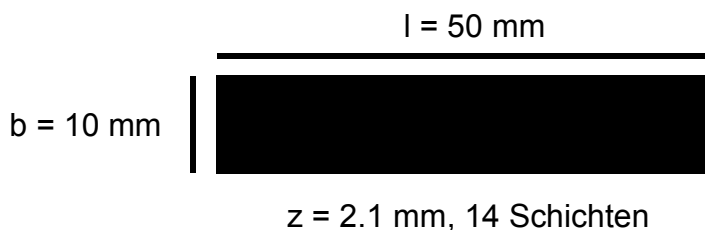


Abb. 10.1. Querschnitt der Druckquader mit Maßen.

Die Druckquader wurden direkt nach dem Druck (Stadium 0) und zu verschiedenen Stadien des nachfolgenden Prozesses der Verfestigung vermessen und gewogen. Die Standardpolymerisation bestand aus folgenden Teilschritten:

- Lagerung der fertigen Druckkörper für 5 h (Stadium 1)
- Polymerisation im Trockenschrank bei 80°C , 6 h (Stadium 2)
- Austreiben des Restmonomers im Vakuum bei 80°C über Nacht (Stadium 3)

Abbildung 10.2 zeigt die fertigen Quader aus MB2_1 und MB2_2-Pulver.

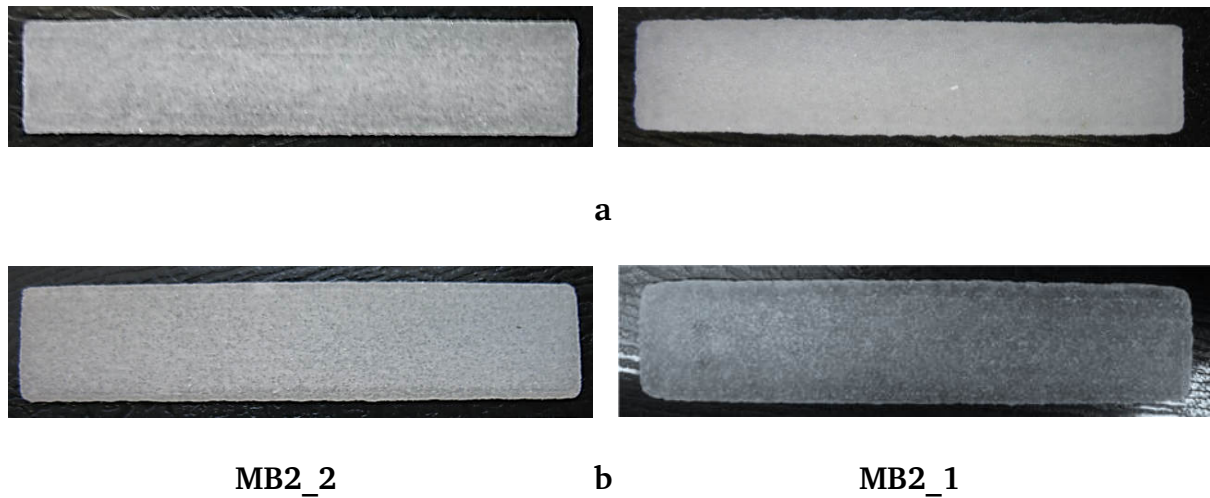


Abb. 10.2. Polymerisierte Druckquader mit (a) $F = 53 \%$ und (b) $F = 84 \%$.

Aus den Maßen der Druckquader l , b und z direkt nach dem Druck wurde ihr Volumen V_0 berechnet.

$$V_0 = l \times b \times z \quad (10-1)$$

Daraus wurde mit der Schüttdichte des Pulvers ρ_p die Pulvermasse m_p im Quader abgeleitet, die während der Polymerisation konstant blieb.

$$m_p = V_0 \times \rho_p \quad (10-2)$$

Aus den Massen der Quader m_Q in den verschiedenen Stadien (0, 1, 2, 3) der Polymerisation und der Pulvermasse m_p ergaben sich die entsprechenden Massen $m_{HEMA\backslash PHEMA}$ der Tinte HEMA und entsprechend nach der Polymerisation des PHEMA.

$$m_{HEMA\backslash PHEMA}(0, 1, 2, 3) = m_Q(0, 1, 2, 3) - m_p \quad (10-3)$$

Der Polymerisationsumsatz p berechnet sich nach

$$p = \frac{m_{HEMA\backslash PHEMA}(3)}{m_{HEMA\backslash PHEMA}(1)} \quad (10-4)$$

und beinhaltet somit den Verlust an verdunsteter Tinte während der Polymerisation.

Die Tintenmassen $m_{\text{HEMA}\backslash\text{PHEMA}}$ nach den verschiedenen Stadien und der Anteil an verdunstetem HEMA (Gewichtsanteil bezogen auf $m_{\text{HEMA}\backslash\text{PHEMA}}(0)$) sind in Tab. 10.1 zusammengefasst. Zwischen MB2_1 und MB2_2 gab es kaum Unterschiede. Vollständige Polymerisation ($p = 1$) wurde nie erreicht. Beim Füllgrad $F = 84\%$ wurde aber ein ausreichend hoher Umsatz bis $p = 85\%$ erzielt. Von der dosierten Tintenmenge dunstete bei 80°C im Trockenschrank 13% ab. Dieser Effekt verstärkte sich beim Füllgrad $F = 53\%$ leider enorm. Die Hohlräume im Pulverbett waren weniger gefüllt, was das Abdunsten der Tinte (34%) erleichterte. Daraus resultierten die porösen Randbereiche in Abb. 9.20b und der geringe Polymerisationsumsatz $p = 57\%$.

Tab. 10.1. Tintenmassen zu verschiedenen Stadien der Polymerisation und Endumsatz p .

MB2_1 84 %	direkt nach Druck	5 h Lagerung	Polymerisation 6 h, 80°C	80°C Vakuum
$m_{\text{HEMA}\backslash\text{PHEMA}}$ [mg]	338.9	324.1	281.9	275.9
verdunstet [%]		5	12	2
p [%]				85
MB2_2 84 %	direkt nach Druck	5 h Lagerung	Polymerisation 6 h, 80°C	80°C Vakuum
$m_{\text{HEMA}\backslash\text{PHEMA}}$ [mg]	331.9	311.5	267.5	261.7
verdunstet [%]		6	13	2
p [%]				84
MB2_1 53 %	direkt nach Druck	5 h Lagerung	Polymerisation 6 h, 80°C	80°C Vakuum
$m_{\text{HEMA}\backslash\text{PHEMA}}$ [mg]	196.1	178.5	116.3	107.9
verdunstet [%]		9	32	4
p [%]				60
MB2_2 53 %	direkt nach Druck	5 h Lagerung	Polymerisation 6 h, 80°C	80°C Vakuum
$m_{\text{HEMA}\backslash\text{PHEMA}}$ [mg]	199.3	182.4	115.2	104.8
verdunstet [%]		8	34	5
p [%]				57

Aus den Druckkörpern wurden mit THF die darin löslichen Polymere, das PMMA und das Copolymer PMMAcoPBA, extrahiert. Das verbleibende PHEMA wurde danach in Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und gelchromatographisch untersucht. Das PHEMA erwies sich wieder als langkettig (Abb. 10.3). Die Molmassen waren unabhängig vom Füllgrad und dem Pulvertyp und für eine radikalische Polymerisation typisch breit verteilt.

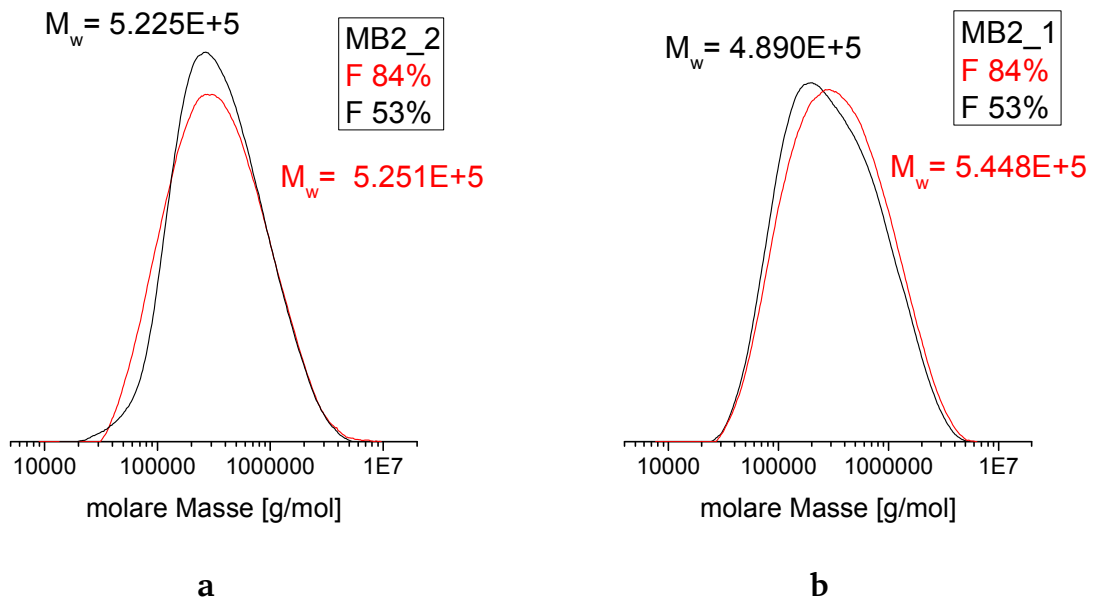


Abb. 10.3. Molmassenverteilungen von isoliertem PHEMA aus Druckquadern mit (a) MB2_2-Pulver und (b) MB2_1-Pulver.

Neben dem Füllgrad hatte auch der Detailgrad der Druckkörper einen Einfluss auf die Verdunstungsneigung der Tinte. Mit der speziellen Probe in Abb. 10.4a, die mit vielen Spalten durchsetzt wird und somit eine große Oberflächen bietet, wurde geprüft, ob deshalb viel Monomer verdunstet, bevor es polymerisieren kann. Das Oberfläche/Volumen-Verhältnis war um 92 % größer als beim gefüllten Quader.

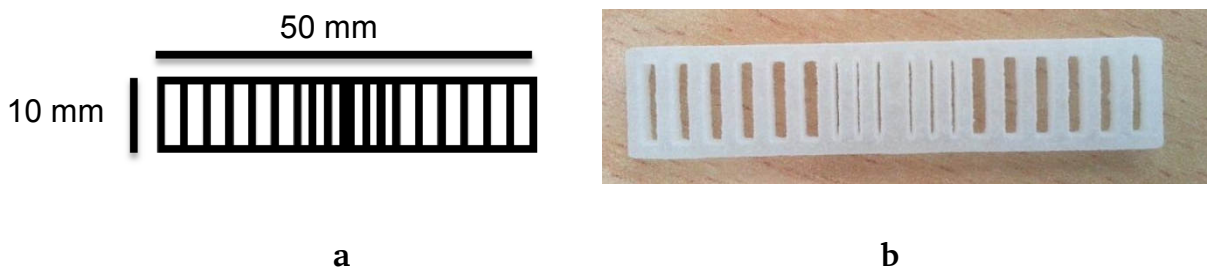


Abb. 10.4. (a) Querschnitt eines Druckkörpers aus dünnen Stegen und (b) fertiger Druckkörper.

Der Druck wurde mit dem MB2_2-Pulver bei $F = 84\%$ durchgeführt. Der fertige Druckkörper (Abb. 10.4b) gab alle feinen Details wieder. Wie aus Tab. 10.2 hervorgeht, verdunsteten bei der Polymerisation aber 39 % der Tinte, was zu einem geringen Endumsatz von $p = 59\%$ führte.

Tab. 10.2. Tintenmassen und Endumsatz p bei der Polymerisation detaillierter Quader.

MB2_2 F=84 %	direkt nach Druck	5 h Lagerung	Polymerisation 6 h 80°C	80°C Vakuum
m _{HEMA\HEMA} [mg]	280.4	272.4	163.6	159.8
verdunstet [%]		3	39	1
p [%]				59

Für die Polymerisation lässt sich festhalten: Die bisherige Standardmethode zur Polymerisation der Tinte eignete sich bei einem hohen Füllgrad und bei einfachen, oberflächenarmen Körpern. Wegen des hohen Füllgrads waren die Poren zwischen den Pulverperlen weitgehend gefüllt und wegen der geringen Oberfläche verdunstete die Tinte kaum. Bei geringerem Füllgrad und höherer Oberfläche wurden dagegen zu geringe Polymerisationsumsätze erreicht.

Wurden die Druckkörper nach Abb. 10.4a bei Temperaturen von 50°C und 30°C polymerisiert, war weniger Verdunsten des HEMA zu erwarten. Mit nur 15 % beziehungsweise 11 % Monomerverlust (Tab 10.3) wurde dies bestätigt. Die Polymerisation verlief dann aber viel langsamer. So blieben nach der Polymerisation (6 h im Trockenschrank) 15 % beziehungsweise 19 % der Tinte im Körper zurück, die dann im Vakuum ausgetrieben werden mussten. Die Umsätze bis zu 70 % waren noch nicht zufriedenstellend.

Tab. 10.3. Polymerisation detaillierter Quader bei 50°C und 30°C nach verschiedenen Stadien.

MB2_2 F=84 % 50°C	direkt nach Druck	5 h Lagerung	Polymerisation 6 h 50°C	80°C Vakuum
m _{HEMA\HEMA} [mg]	280.1	272.3	229.6	187.8
verdunstet [%]		3	15	15
p [%]				69
MB2_2 F=84 % 30°C	direkt nach Druck	5 h Lagerung	Polymerisation 6 h 30°C	80°C Vakuum
m _{HEMA\HEMA} [mg]	281.4	274.5	244.3	191.1
verdunstet [%]		2	11	19
p [%]				70

Bisher wurden die Polymerisationen stets durch eine Temperaturerhöhung eingeleitet. Es erwies sich, dass dies vermieden werden kann, durch eine Polymerisation unter Stickstoff (Kap. 4.3), wo bei Raumtemperatur gearbeitet werden kann, weshalb besonders wenig HEMA verdunstet. Dieses Verfahren wurde geprüft. Die Körper wurden

nach dem Druck (Stadium 0) wieder 5 h gelagert (Stadium 1), wonach sie noch ganz weich waren. Die Polymerisation fand dann aber in 5 h bei Raumtemperatur unter Stickstoff statt (Stadium 2). Obwohl die Körper danach hart erschienen, wurde die Polymerisation bei 80°C für 6 h fortgesetzt (Stadium 3), um einen möglichst vollständigen Umsatz sicherzustellen. Restmonomer wurde wieder bei 80°C im Vakuum ausgetrieben (Stadium 4). Während der Polymerisation bei Raumtemperatur verdunsteten nur 7 % der Tinte, bei 80°C nur noch 3 %. Der Endumsatz

$$p = \frac{m_{HEMA\backslash PHEMA}^{(4)}}{m_{HEMA\backslash PHEMA}^{(1)}} \quad (10-5)$$

war mit $p = 87 \%$ dann ausreichend hoch (Tab. 10.4). Die Polymerisationsmethode bei Raumtemperatur erwies sich somit als optimal.

Tab. 10.4. Polymerisation detaillierter Quader unter Stickstoff bei Raumtemperatur nach verschiedenen Stadien.

MB2_2 F=84 % N ₂	direkt nach Druck	5 h Lagerung	5 h N ₂ RT	Polymerisation 6 h, 80°C N ₂	80°C Vakuum
m _{HEMA\PHEMA} [mg]	284.2	277.4	258.5	242.9	241.0
verdunstet [%]		2	7	3	1
p [%]					87

11 Formtreue

In Abb. 11.1 sind die Prüfkörper mit $F = 84\%$ Füllgrad nochmals abgebildet. Mit den schnell löslichen, Poren vermeidenden MB2-Pulvern kann der kompakte 3D-Druck offensichtlich formtreu durchgeführt werden (Abb. 11.1a). Die Wunschgeometrie wurde realisiert, anders als mit dem Polypor-Pulver, das nur stark verlaufene Druckprodukte lieferte (Abb. 11.1b).



MB2_2



MB2_1



MB2_2

a



b

Abb. 11.1. Druckergebnisse bei hohem Füllgrad:
(a) MB2-Pulver $F=84\%$, (b) Polypor-PMMA-Pulver $F=80\%$.

Verzug trat immer nur dann ein, wenn das Monomer zu inhomogen verteilt war, wie beim Druck mit dem MB1-Pulver (Abb. 11.2) in Kap.6.3. Bei den MB2-Pulvern konnte der Verzug mit dem optimierten Barbitursäure/Kupfer(II)-Initiatorsystem aber vollkommen unterbunden werden.



Abb. 11.2. Verzogener und inhomogen gefüllter Körper aus MB1-Pulver.

Der VX-Teststand erlaubte allerdings wegen seinem einfachen Aufbau noch nicht die optimale Formtreue, wie sie vom porösen Druck bekannt ist. Die hohen Tintenmengen beim kompakten Druck resultierten in einer noch geringeren Kantenschärfe und Dimensionsstabilität.

11.1 Vergleich zum porösen Druck

Der poröse Druck ist ein viel einfacherer Prozess als der kompakte Druck, weil die geringe Tintenmenge das Pulver nur wenig verändert. Die Prüfkörper aus dem porösen Druck mit dem Polypor-Pulver (Kap. 2.2) waren deshalb verzugsfrei. Auch der Schrumpf war kein Problem. Das schwache Versintern der Pulverkörner kompaktiert den Druckbereich nur wenig, so dass der Schrumpf so reproduzierbar ausfällt, dass er im CAD-Entwurf des Körpers mit berücksichtigt werden kann. Die idealen und realen Bauteildimensionen gehen aus Abb. 11.3 hervor.

Die MIA-Aufnahme (multiple image alignment, LM) in Abb. 11.4, bei der aus einer Vielzahl von Einzelaufnahmen ein großes Übersichtsbild erstellt wird, zeigt den seitlichen Blick auf die Backe des Prüfkörpers. Die Kanten sind scharf und an der Oberseite wie auch an der Unterseite gleich gut ausgebildet.

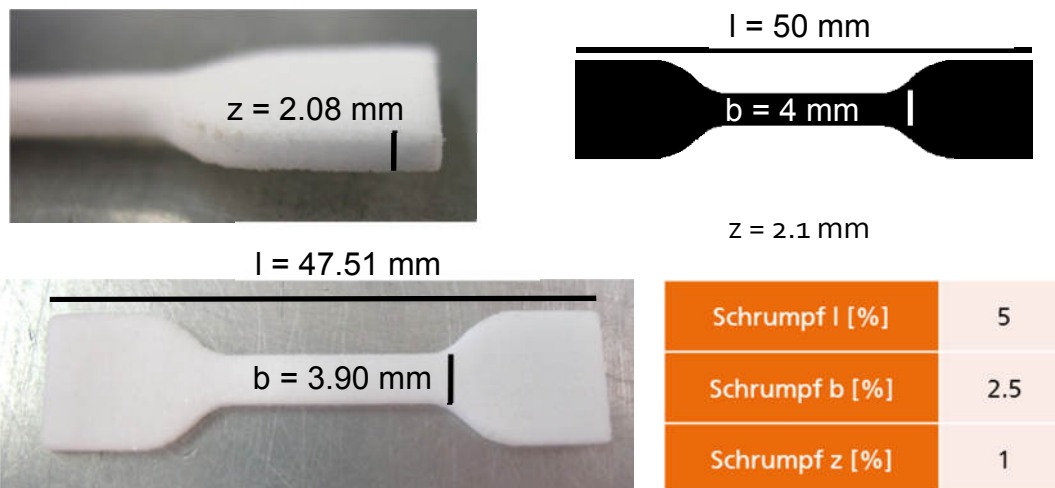


Abb. 11.3 Prüfkörper aus der porösen Druck mit idealen und realen Dimensionen und Schrumpf.

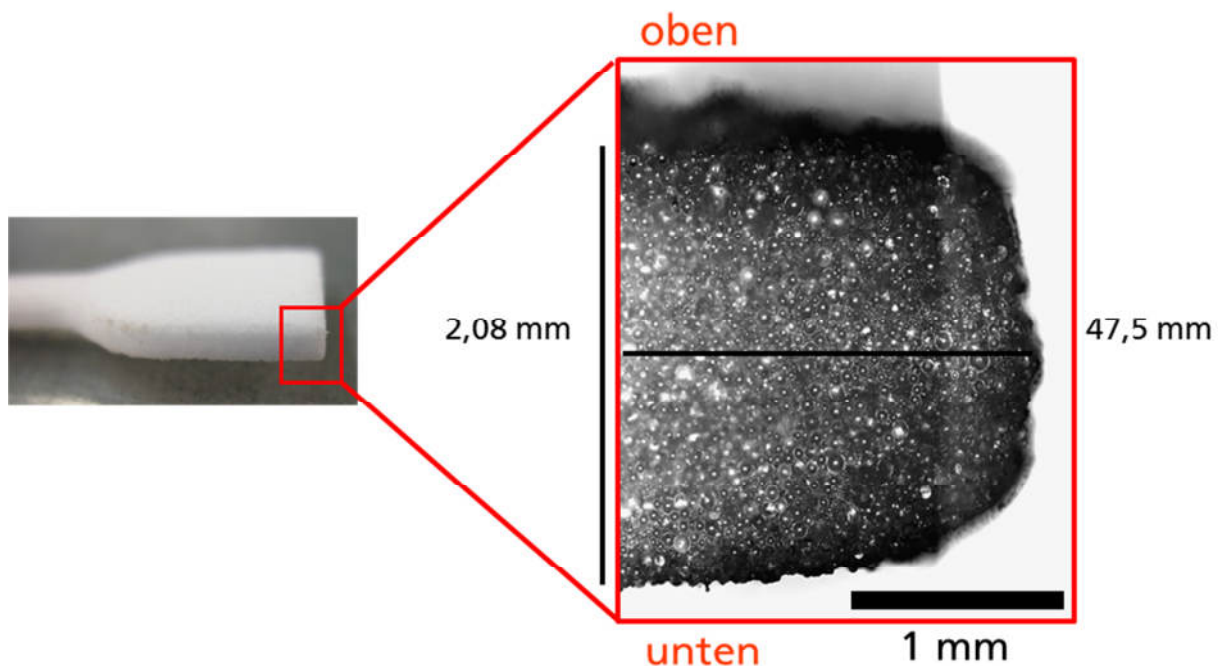


Abb. 11.4. Seitenansicht der Backe im LM.

Beim kompakten Druck mit dem Füllgrad $F = 84\%$ wurde die hohe Tintenmenge nicht ideal zurückgehalten, was zu zwei Effekten führte. Beim Druck der ersten Schichten auf die lockere und nicht bedruckte Pulverschüttung drang die Tinte in die darunter liegenden Schichten. Dies hob wie in Abb. 11.5 gezeigt die Höhe z der Prüfkörper. Wurden dann weitere Schichten darüber gedruckt, konnte die Tinte nicht mehr nach unten durchsacken. Sie verlief stattdessen bevorzugt in der xy -Ebene, weshalb die Prüfkörper in den oberen Schichten breiter und länger waren (Abb. 11.6).

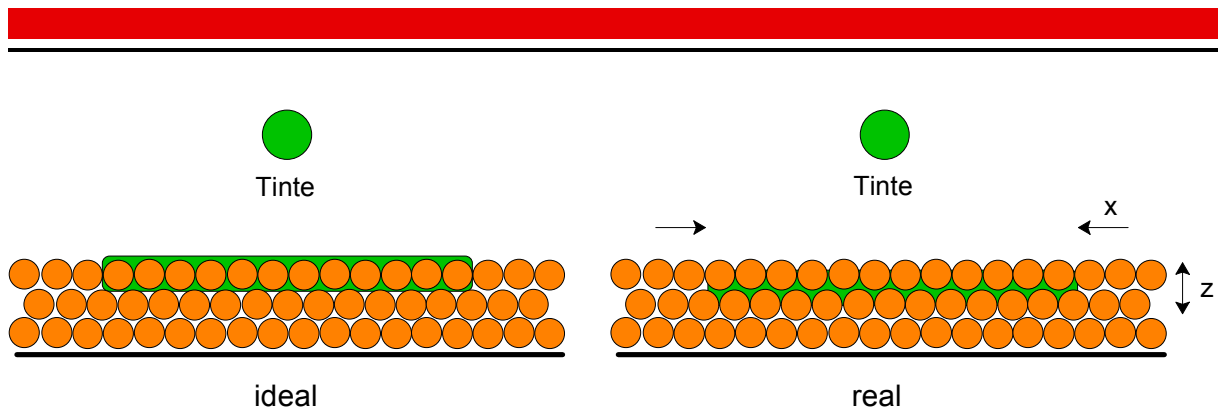


Abb. 11.5. Druck der untersten Schicht in unkompaktiertes Pulver:
Ideale Benetzung einer Schicht und Absacken in die tiefer liegende Schicht.

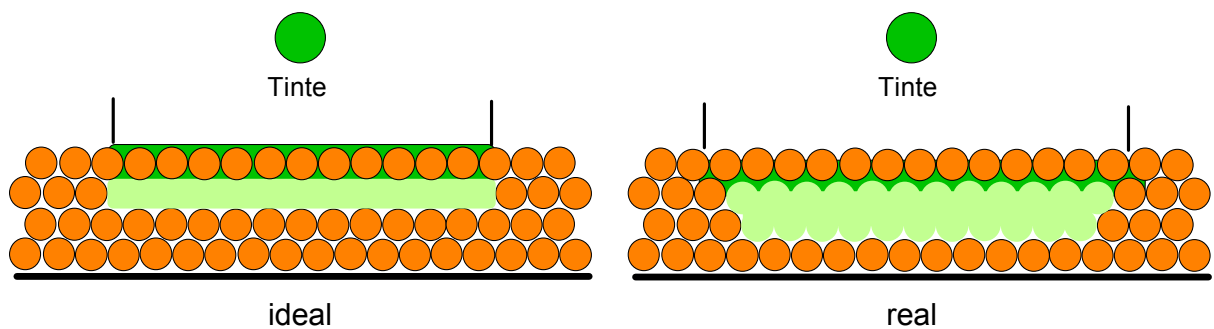


Abb. 11.6. Druck einer Schicht auf bereits kompaktiertes Pulver:
Verlauf der Tinte innerhalb der xy-Ebene.

Die MIA-Aufnahmen in Abb. 11.7 zeigen Kanten. Der Prüfkörper des MB2_2-Pulvers mit $F = 53\%$ ist überraschend formtreu, genauso wie der Körper aus dem porösen Druck. Die Kanten sind scharf und symmetrisch. Offenbar wurde die Tinte ortsfest zurückgehalten. Bei $F = 84\%$ sieht man aber den Effekt in Abb. 11.6. Der Prüfkörper ist oben 1 mm länger als unten und 0.14 mm höher als die Vorgabe. Dies war kein Effekt von Verzug. Die Kanten waren schon direkt nach dem Druck so ausgebildet.

Die Maße der fertigen Prüfkörper sind in Tab. 11.1 zusammengefasst.

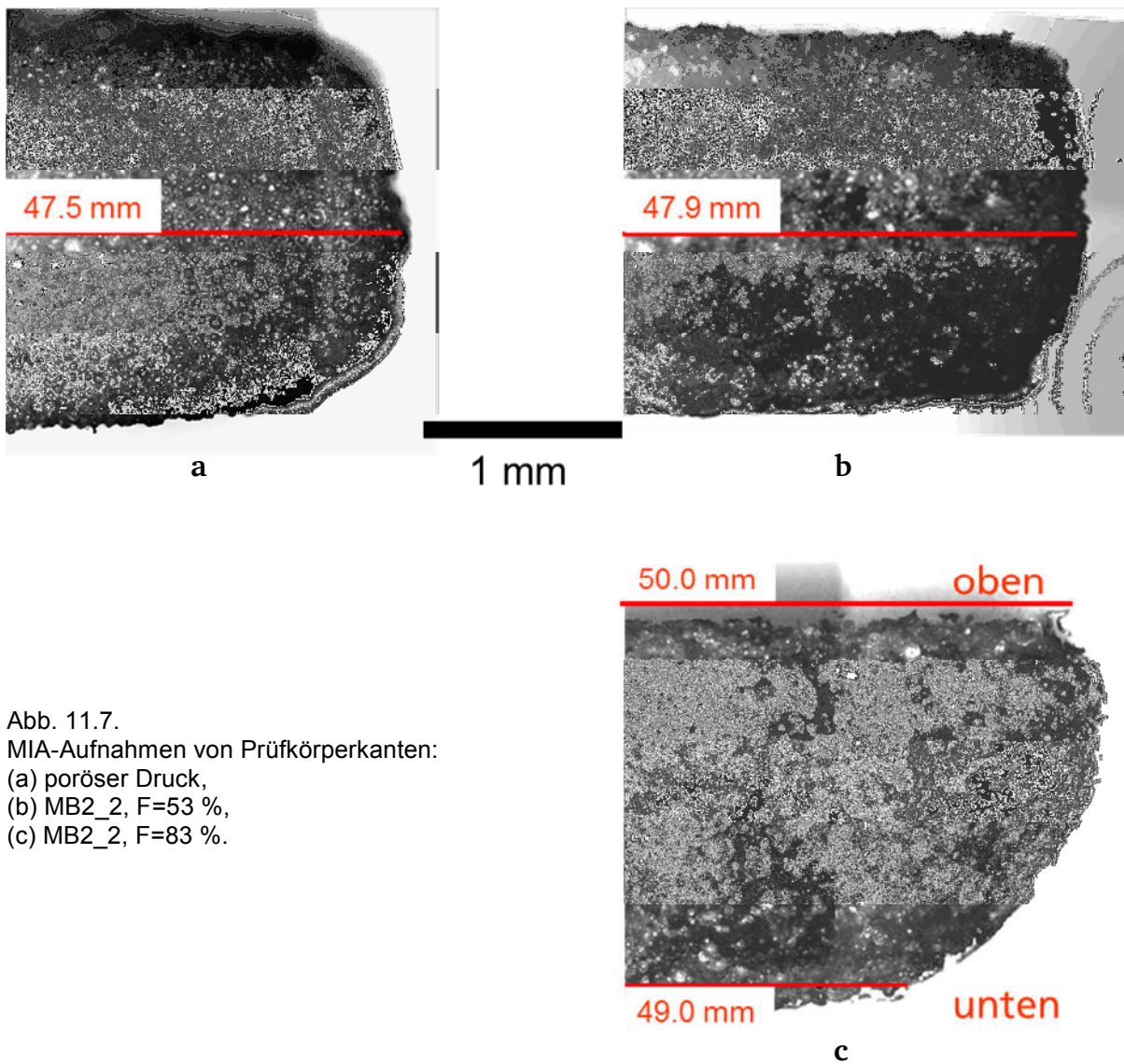


Abb. 11.7.
MIA-Aufnahmen von Prüfkörperkanten:
(a) poröser Druck,
(b) MB2_2, F=53 %,
(c) MB2_2, F=83 %.

Tab. 11.1. Maße polymerisierter Prüfkörper aus dem kompakten und porösen Druck.

Dimensionen	l [mm]	b [mm]	z [mm]
Ideal	50	4	2.1
poröser Druck	47.50	3.90	2.08
MB2_2 F = 53 %	47.90	3.93	2.09
MB2_2 F = 83 %			
oben	50.03	4.17	2.24
unten	48.99	3.86	

11.2 Volumenbilanz und Schrumpf

Quader eignen sich wegen ihrer einfachen Geometrie besonders zur Analyse der Formtreue. Die Quader aus Abb. 11.8 wurden aus dem MB2_2-Pulver hergestellt, mit dem MB2_1-Pulver waren die Ergebnisse aber gleich.

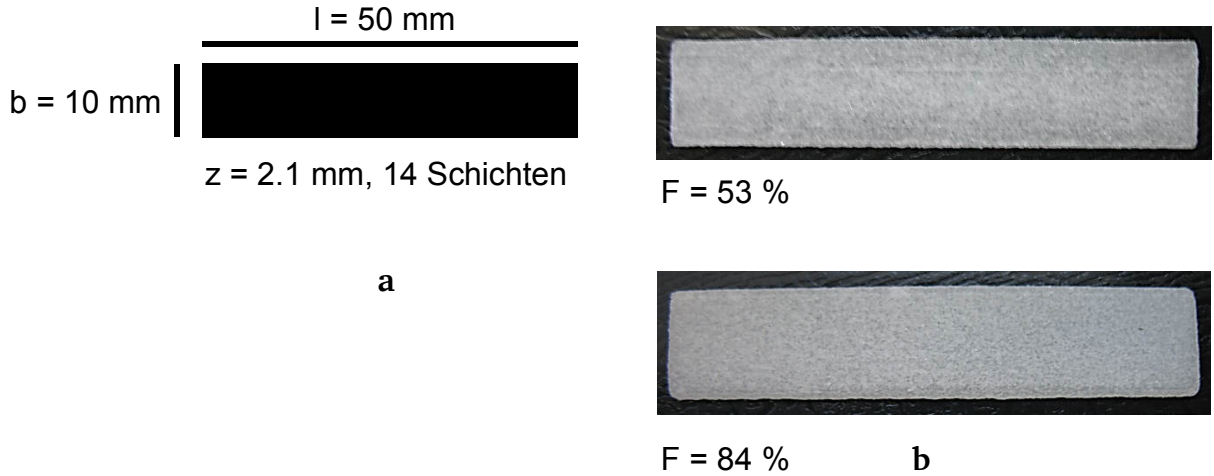


Abb. 11.8. Druckquader aus MB2_2-Pulver: (a) Querschnitt mit Maßen und (b) fertige Druckkörper.

Die Maße der Quader l , b und z wurden direkt nach dem Druck (0) und am fertigen Körper gemessen (1). Aus dem Quadervolumen

$$V_0 = l \times b \times z \quad (11-1)$$

wurde mit der Schüttdichte des Pulvers ρ_p die Pulvermasse m_p im Quader berechnet, und daraus mit der Materialdichte $\rho_{\text{mat}} = 1.15 \text{ g/cm}^3$ das Pulvervolumen V_p .

$$m_p = V_0 \times \rho_p; \quad V_p = \frac{m_p}{\rho_{\text{mat}}} \quad (11-2)$$

Aus der Masse der Quader $m_{0,1}$ nach Druck (0) und Polymerisation (1) ergaben sich die Tintenmasse m_{Tinte} und die Masse des Tintenpolymers m_{Poly} .

$$m_{\text{Tinte}} = m_0 - m_p; \quad m_{\text{Poly}} = m_1 - m_p \quad (11-3)$$

und daraus mit den Dichten $\rho_{\text{HEMA}} = 1.073 \text{ g/cm}^3$ und $\rho_{\text{PHEMA}} = 1,15 \text{ g/cm}^3$ die entsprechenden Volumina V_{Tinte} und V_{Poly} .

$$V_{\text{Tinte}} = \frac{m_{\text{Tinte}}}{\rho_{\text{HEMA}}}; \quad V_{\text{Poly}} = \frac{m_{\text{Poly}}}{\rho_{\text{PHEMA}}} \quad (11-4)$$

Mit dem Gesamtvolumen V_0 nach dem Druck und V_1 nach der Polymerisation wurde die Volumenbilanz aufgestellt. Die Volumenanteile des Pulvers v_p , der Tinte v_{Tinte} und der Poren v_{Pore} waren nach dem Druck gegeben durch:

$$v_p = \frac{V_p}{V_0}; \quad v_{Tinte} = \frac{V_{Tinte}}{V_0}; \quad v_{pore} = 1 - v_p - v_{Tinte}; \quad (11-5)$$

und nach der Polymerisation:

$$v_p = \frac{V_p}{V_1}; \quad v_{Tinte} = \frac{V_{Poly}}{V_1}; \quad v_{pore} = 1 - v_p - v_{Tinte}; \quad (11-6)$$

Weitere wichtige Parameter waren der theoretische Schrumpf S_{Poly} , der rein durch die Polymerisation des Monomers eintrat, und der Gesamtschrumpf S_{ges} , der neben S_{poly} auch den Schrumpf durch Porenabbau beinhaltet:

$$S_{Poly} = \frac{m_{Poly}}{\rho_{HEMA}} - \frac{m_{Poly}}{\rho_{HEMA}}; \quad S_{Poly} = \frac{S_{Poly}}{V_0}; \quad (11-7)$$

$$S_{ges} = V_0 - V_1; \quad S_{ges} = \frac{S_{ges}}{V_0} \quad (11-8)$$

Mit s_D wird der prozentuale Schrumpf entlang den Dimensionen l , b , z bezeichnet:

$$s_D = \frac{l_0 - l_1}{l_0}; \frac{b_0 - b_1}{b_0}; \frac{z_0 - z_1}{z_0} \quad (11-9)$$

Der Delta-Wert Δ gibt die absolute Abweichung der Quadermaße nach dem Druck zu den vorgegebenen Maßen in Abb. 11.8a an.

$$\Delta = l_0 - l; \quad b_0 - b; \quad z_0 - z \quad (11-10)$$

In Tab. 11.2 und Tab. 11.3 sind die Daten eines theoretischen, idealen Drucks bei $F = 53 \%$ und $F = 84 \%$ Füllgrad angegeben. In diesem Idealfall zerläuft die Tinte nicht und die Quader weisen nach dem Druck mit $\Delta = 0$ genau die vorgegeben Maße auf. Die Polymerisation wird ohne ein Abdunsten der Tinte bis $p = 100 \%$ geführt, wobei die Körper um den Betrag des unvermeidlichen Polymerisationsschrumpfes schrumpfen, ohne Poren auf- oder abzubauen ($S_{ges} = S_{poly}$). Der Schrumpf s_D ist entlang der drei Dimensionen gleich groß und tritt somit linear ein, ohne die vorgegebenen Längenverhältnisse zu ändern.

Tab. 11.2. Volumenbilanz und geometrische Kenndaten des idealen Drucks (F=53 %).

F = 53 %	direkt nach Druck	Δ [mm]	polymerisiert	s_D [%]
l [mm]	50	0	49.77	0.45
b [mm]	10	0	9.95	0.45
z [mm]	2.1	0	2.09	0.45
v_p [%]	62		63	
v_{Tinte} [%]	20		19	
v_{Pore} [%]	18		18	
S_{Poly} [mm ³):	14.26		p [%]	
s_{poly} [%]:	1.36		100	
s_{ges} [mm ³):	14.26			
s_{ges} [%]:	1.36			

Tab. 11.3. Volumenbilanz und geometrische Kenndaten des idealen Drucks (F=84 %).

F = 84 %	direkt nach Druck	Δ [mm]	polymerisiert	s_D [%]
l [mm]	50	0	49.64	0.72
b [mm]	10	0	9.93	0.72
z [mm]	2.1	0	2.08	0.72
v_p [%]	62		63	
v_{Tinte} [%]	32		31	
v_{Pore} [%]	6		6	
S_{Poly} [mm ³):	22.60		p [%]	
s_{poly} [%]:	2.15		100	
s_{ges} [mm ³):	22.60			
s_{ges} [%]:	2.15			

Die Porositäten im fertigen Körper sind mit $v_{Pore} = 18\%$ (F = 53 %) und $v_{Pore} = 6\%$ (F = 84 %) deutlich geringer als im porösen Druck mit Polypor-Pulver $v_{Pore} = 44\%$ (F = 22 %).

In Tab. 11.4 und Tab. 11.5 sind die Kenndaten der kompakt gedruckten Quader aus MB2_2-Pulver zusammengefasst. Sie wurden zunächst nach der Standardmethode bei 80°C polymerisiert und im Vakuum von Restmonomer befreit.

Bei $F = 53 \%$ wurden die vorgegebenen Maße mit einer maximalen Abweichung von $300 \mu\text{m}$ gut getroffen, mit einer größten prozentualen Abweichung in der Höhe z . Mit $\Delta_z = 180 \mu\text{m}$ wurde in etwa eine zusätzliche tiefer liegende Schicht mit der Tinte bedruckt. Der Porenanteil $v_{\text{Pore}} = 22 \%$ nach dem Druck war nur wenig größer als im Idealfall ($v_{\text{Pore}} = 18 \%$). Bei $F = 53 \%$ dunstete aber ein großer Teil der Tinte ab, was zu einem geringen Umsatz von $p = 57 \%$ führte (Kap. 10). Entsprechend gering musste der reine Polymerisationsschrumpf ausfallen ($s_{\text{poly}} = 0.56 \%$). Der Gesamtschrumpf war mit $s_{\text{ges}} = 17 \%$ deutlich größer. Poren, die bereits vorhanden waren, und Poren, die durch Abdunsten der Tinte noch entstanden, bauten sich offenbar während der Polymerisation ab. Im fertigen Körper betrug die Porosität nur noch $v_{\text{Pore}} = 16 \%$.

Der hohe Schrumpf ist für die Bauteilauslegung und die Reproduzierbarkeit von Druckversuchen aber stets von Nachteil. Zudem trat der Schrumpf stark nichtlinear auf, bevorzugt in der z -Dimension mit $s_D = 10 \%$

Tab. 11.4. Volumenbilanz und geometrische Kenndaten des kompakten Drucks ($F=53 \%$).

$F = 53 \%$	direkt nach Druck	Δ [mm]	polymerisiert	s_D [%]
l [mm]	50.05	0.05	48.51	3.08
b [mm]	10.3	0.3	9.83	4.56
z [mm]	2.28	0.18	2.05	10.09
v_p [%]	62		74	
v_{Tinte} [%]	16		10	
v_{Pore} [%]	22		16	
s_{Poly} [mm ³]:	6.54		p [%]	
s_{poly} [%]:	0.56		57	
s_{ges} [mm ³]:	197.82			
s_{ges} [%]:	16.83			

Wurde der Füllgrad auf $F = 84 \%$ erhöht (Tab. 11.5), waren geringere Formtreue und vergrößerte Maße festzustellen. Da sich die Tinte auf ein größeres Pulvervolumen ver-

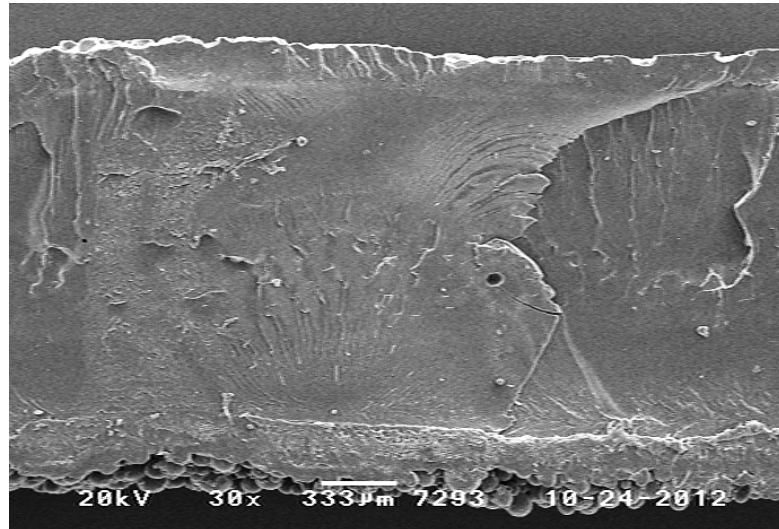
teilte war die Porosität nach dem Druck mit $v_{\text{pore}} = 14 \%$ größer als im Idealfall (6 %), erwartungsgemäß aber geringer als beim Druck mit $F = 53 \%$. Der Gesamtschrumpf während der Polymerisation war mit $s_{\text{ges}} = 6 \%$ wieder größer als der reine Polymerisationsschrumpf $s_{\text{poly}} = 1.26 \%$ aber deutlich kleiner als beim Druck mit $F = 53 \%$. Zudem fiel er linearer aus. Eine geringere anfängliche Porosität und ein höherer Polymerisationsumsatz hemmten also den Porenabbau und führten zu geringerem Gesamtschrumpf. Durch das Verdunsten nicht umgesetzten Monomers erhöhte sich dann die Porosität noch auf einen Endwert von 16 %.

Tab. 11.5. Volumenbilanz und geometrische Kenndaten des idealen Drucks ($F=84 \%$).

F = 84 %	direkt nach Druck	Δ [mm]	polymerisiert	s_D [%]
l [mm]	50.8	0.8	49.98	1.61
b [mm]	11.32	1.32	11.05	2.39
z [mm]	2.26	0.16	2.22	1.77
v_p [%]	62		65	
v_{Tinte} [%]	24		19	
v_{Pore} [%]	14		16	
S_{poly} [mm ³]:	16.33		p [%] 84	
s_{poly} [%]:	1.26			
s_{ges} [mm ³]:	73.57			
s_{ges} [%]:	5.66			

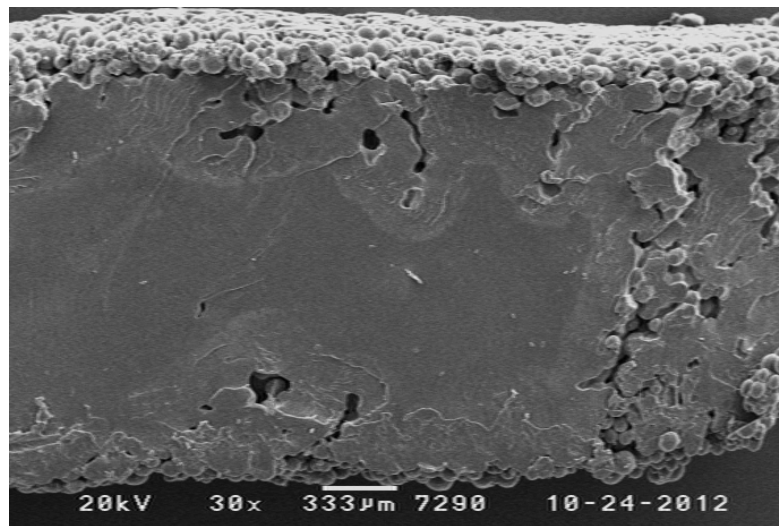
Druckkörper mit $F = 53 \%$ hatten dieselbe berechnete Endporosität (Tab. 11.4). In Abb. 11.9 werden aber die REM-Aufnahmen von Durchschnitten der Druckkörper nochmals aufgegriffen. Sie verdeutlichen, dass die Endporosität bei $F = 84 \%$ unter $v_{\text{pore}} = 16 \%$ liegt und zudem deutlich geringer ist als im Druckkörper mit $F = 53 \%$.

Ein Füllgrad von $F = 84 \%$ führte auch bei Druckquadern zu den abgerundeten Kanten in Abb. 11.1c. Deshalb war ihr genaues Volumen nur schwer zu bestimmen. Zur Berechnung der Volumenanteile wurden immer die größten Maße verwendet, was zu einer überschätzten Porosität führte.



a

Abb. 11.9.
Durchschnitte von
MB2_2-Druckkörpern (REM):
(a) F=84 %,
(b) F=53 %.



b

Die Druckversuche wurden anschließend wiederholt, diesmal aber mit einer Polymerisation bei Raumtemperatur unter Stickstoff. Erst danach wurden die Quader auf 80°C erhitzt. Die Kenndaten der Druckversuche sind in den Tab.11.6 und Tab. 11.7 zusammengefasst. Auch hier bestätigt sich: Ein höherer Füllgrad $F = 84\%$ führte zu einem geringeren Gesamtschrumpf. Die Polymerisation bei Raumtemperatur führte aber in beiden Fällen zu nochmals geringeren $s_{ges} = 4.6\%$ ($F = 53\%$) oder sogar $s_{ges} = 2.9\%$ ($F = 84\%$). Dies konnte nicht nur auf die geringere Verdunstungsneigung der Tinte bei Raumtemperatur zurückgeführt werden. Die Vermutung liegt nahe, dass der Abbau von Poren durch Schrumpf bevorzugt bei 80°C stattfindet. Das Tintenpolymer PHEMA bildete sich hier aber schon vor der Temperaturerhöhung und war dann ausschlaggebend für den geringen Porenabbau bei 80°C.

Tab. 11.6. Volumenbilanz und geometrische Kenndaten (F=53 %, polymerisiert bei Raumtemperatur).

F = 53 %	direkt nach Druck	Δ [mm]	polymerisiert	s_D [%]
l [mm]	50.06	0.06	49.3	1.52
b [mm]	10.28	0.28	10.05	2.24
z [mm]	2.29	0.19	2.27	0.87
v_p [%]	62		65	
v_{Tinte} [%]	15		10	
v_{Pore} [%]	23		25	
s_{Poly} [mm ³]:	7.94		p [%] 66	
s_{poly} [%]:	0.67			
s_{ges} [mm ³]:	53,77			
s_{ges} [%]:	4,56			

Tab. 11.7. Volumenbilanz und geometrische Kenndaten (F=84 %, polymerisiert bei Raumtemperatur).

F = 84 %	direkt nach Druck	Δ [mm]	polymerisiert	s_D [%]
l [mm]	50,95	0,95	50.11	1.65
b [mm]	11,51	1,51	11.41	0.87
z [mm]	2,29	0,18	2.28	0.44
v_p [%]	62		74	
v_{Tinte} [%]	21		10	
v_{Pore} [%]	17		16	
s_{Poly} [mm ³]:	16.52		p [%] 87	
s_{poly} [%]:	1.23			
s_{ges} [mm ³]:	39.33			
s_{ges} [%]:	2.93			

Dies zeigte sich besonders bei F = 53 %. Der Monomerverlust während der Standardpolymerisation (Tab. 11.4) wurde durch den starken Schrumpf von $s_{ges} = 17$ % überkompensiert, was die Porosität um 6 % verringerte. Der geringe Schrumpf nach der Polymerisation bei Raumtemperatur führte hingegen zu Porenaufbau (2 %).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass ein hoher Füllgrad von $F = 84\%$ von Vorteil ist. Die Körper schrumpften weniger und linearer. Um ein ähnlich gutes Schrumpfverhalten auch bei $F = 53\%$ zu erhalten, war ein Wechsel zur umständlicheren Polymerisationsmethode bei Raumtemperatur nötig.

Der einfach aufgebaute VX-Teststand, der in dieser Arbeit verwendet wurde, lieferte Körper mit noch unzureichender Kantenschärfe und Formtreue. Tests der neuen MB2_2-Pulver in kommerziellen 3D-Druckern werden zeigen müssen, ob ein perfekt formtreuer Druck auch mit hohem Füllgrad möglich ist.

12 Stufenkörper

In Abb. 12.1 sind die prinzipiellen Probleme des 3D-Drucks an einem T-Körper dargestellt: Erstens kann die Schichtstruktur erkennbar bleiben, zweitens können zu viele Poren übrigbleiben, drittens kann Verzug eintreten und viertens können Überhangstrukturen absacken. Die drei ersten Probleme ließen sich in dieser Arbeit beheben. Schwierig blieb das letzte Problem. Wird die Tinte nicht ortsfest zurückgehalten, sackt sie in nicht bedruckte Pulverschichten ab. Die Unterseite des Überhangs kann dann rau, gerundet oder gewellt ausfallen.

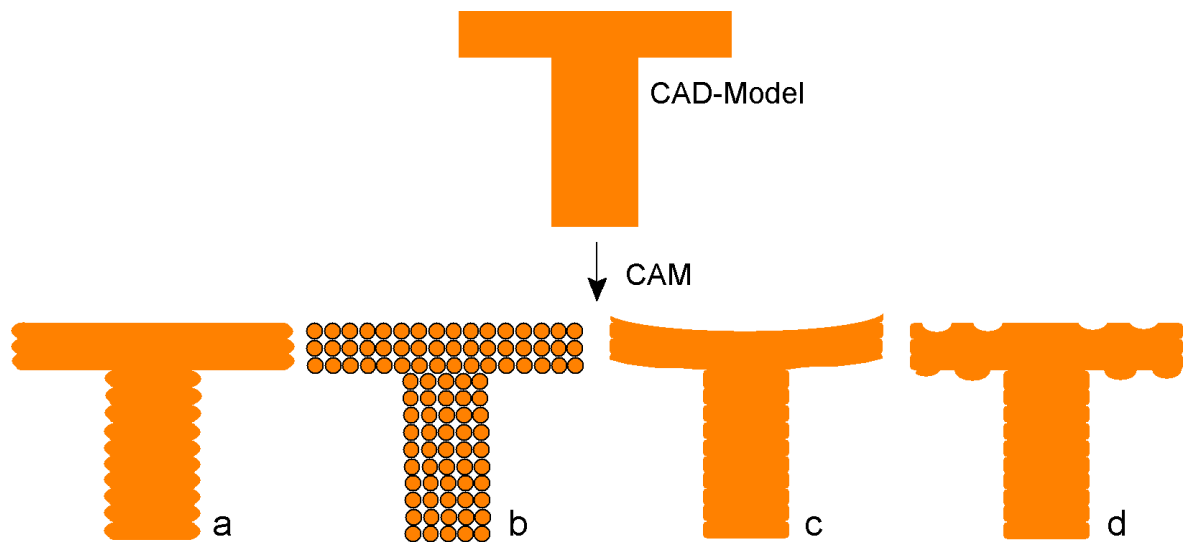


Abb. 12.1. Probleme der freien Formgebung:
(a) Schichtstruktur, (b) poröser Körper, (c) Verzug, (d) Absacken.

Mit dem MB2_2-Pulver wurde bei $F = 84 \%$ der T-Körper in Abb. 12.2 gedruckt. Er war aus zwei Querschnittsbildern aufgebaut, zum einen aus dem quadratischen Querschnitt des Sockels (Abb. 12.2) und zum anderen aus dem rechteckigen Querschnitt des Trägers. In Abb. 12.3a wird der Körper von vorne gezeigt.

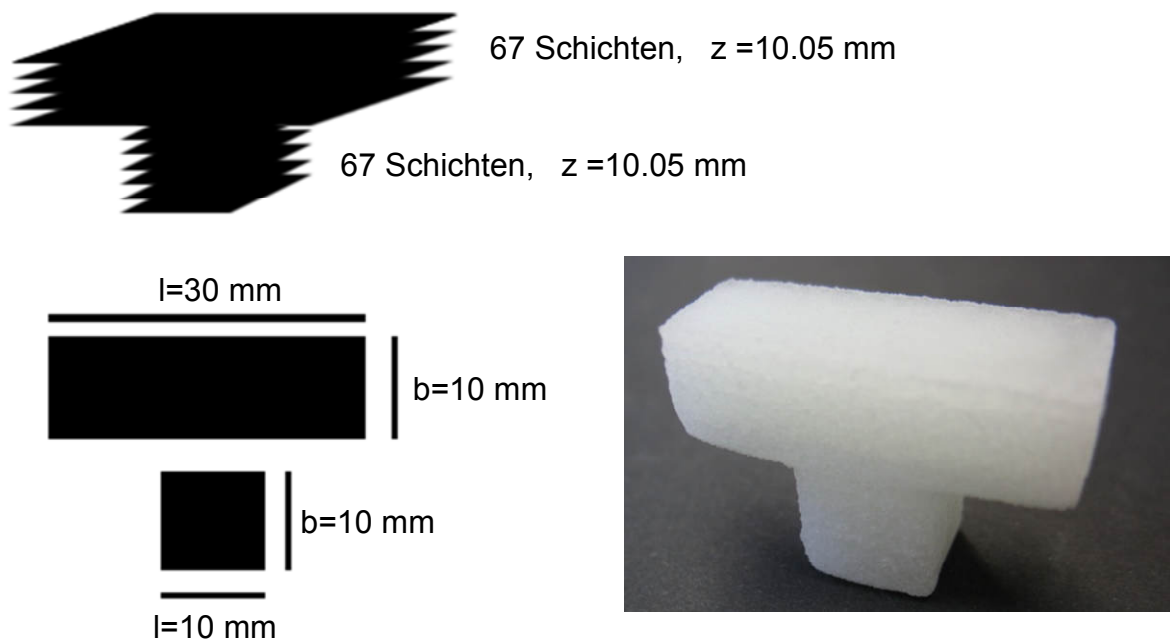
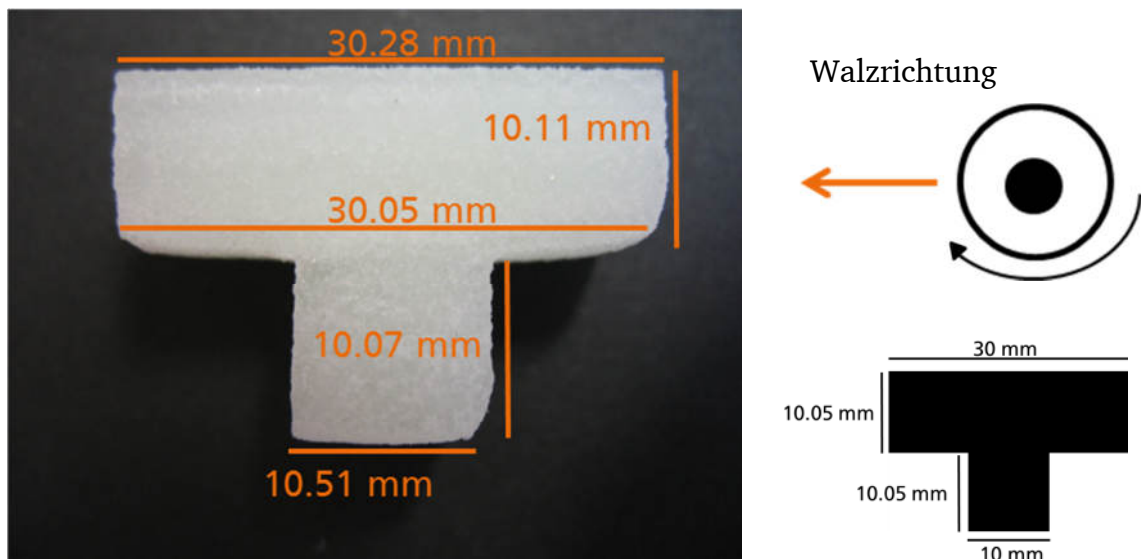


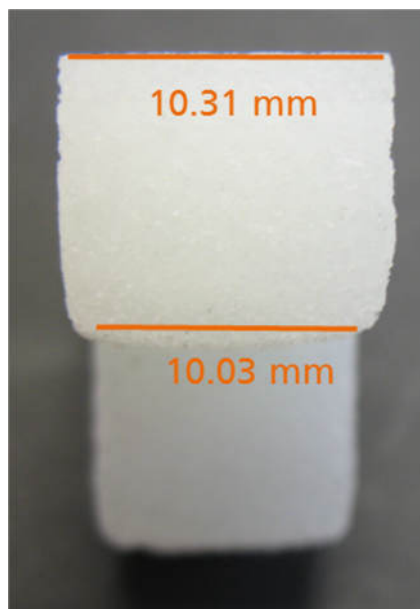
Abb. 12.2. Querschnittsbilder des Stufenkörpers und fertiger Körper nach der Polymerisation.

Der T-Körper zeigte dieselben Probleme, die schon aus Abb. 11.7c bekannt waren. Die Länge des Trägers erhöhte sich mit steigender Schichtzahl etwas von $l = 30.05 \text{ mm}$ auf $l = 30.28 \text{ mm}$. Die Tiefe des T-Körpers wuchs von $b = 10.03 \text{ mm}$ auf $b = 10.31 \text{ mm}$. Die stark abgerundeten Ecken auf der rechten Seite waren aber kein Effekt der hohen Tintenmenge, sie waren verfahrenstechnisch bedingt. Die Pulverwalze, die beim Auftragen einer neuen Pulverschicht von der rechten Seite auf den bedruckten Bereich traf, schob die unteren Druckschichten, die locker auf unbedrucktem Pulver lagen, leicht zusammen.

Die Höhe des Sockels und des Trägers waren mit einer maximalen Abweichung von $110 \mu\text{m}$ formtreu.



a



b

Abb. 12.3. Reale Maße des Stufenkörpers: (a) vorne, (b) seitlich.

Die Kanten wurden mit MIA-Aufnahmen im LM genauer charakterisiert. Die Oberkante des Körpers in Abb. 12.4a ist scharf und homogen, ebenso die Kanten am Überhang in Abb. 12.4b, sogar die Ecke ist perfekt ausgeformt. Das MB2_2-Pulver bewies damit, dass es die Drucktinte immer schnell annahm und vor Ort zurückhielt.

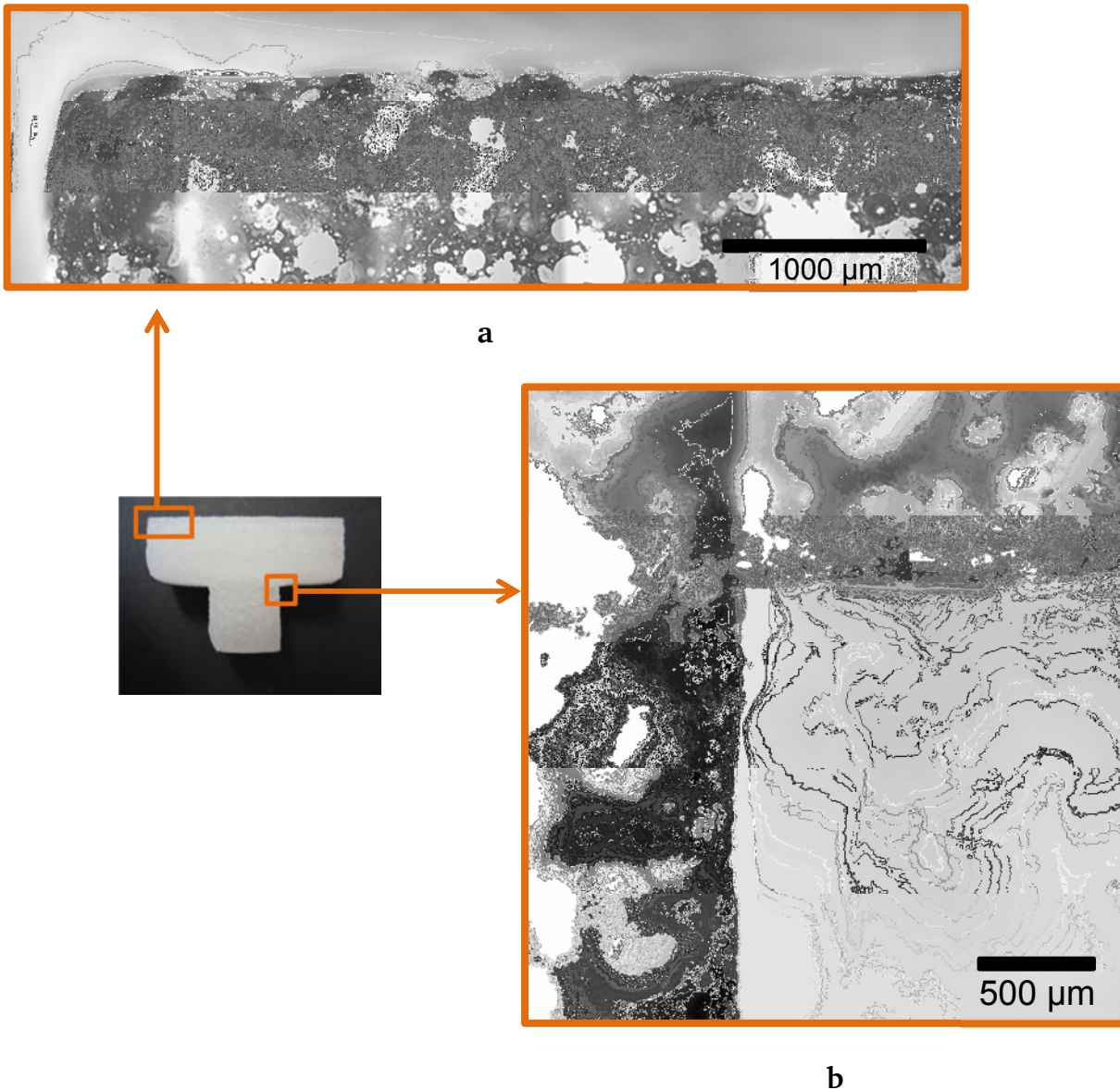


Abb. 12.4. MIA-Aufnahme (LM): (a) obere Kante, (b) Überhang und Ecke.

Nach den Druckversuchen in Kap. 9-12 bleibt festzuhalten:

Die kompakte Druckstrategie in Abb. 1.20 (D) war zielführend und wurde erfolgreich umgesetzt. Die schnell löslichen MB2-Pulvertypen nahmen die hohen Tintenmengen bei $F = 84\%$ an und verdickten sie ausreichend, wodurch ein unkontrolliertes Zerlaufen oder Absacken der Tinte vermieden wurde. Nach der Polymerisation verblieb die Drucktinte im Körper und verringerte die Porosität gegenüber porös gedruckten Körpern deutlich. Der Polymerisationsprozess ist recht langwierig, findet aber vollständig außerhalb des 3D-Druckers statt, der somit nach dem Abschluss eines Druckvorgangs direkt für den nächsten Druck zu Verfügung steht.

Kritisch war das Abdunsten des Monomers während der Polymerisation. Optimale Polymerisationsumsätze wurden nie erreicht. Wurde mit hohem Füllgrad gearbeitet, oder bei Raumtemperatur polymerisiert, resultierte der Monomerverlust aber lediglich in einer leicht erhöhten Porosität und nicht in einem hohen Schrumpf des Körpers. Restmonomer wurde im Vakuum ausgetrieben. Die Druckkörper waren danach geruchlos.

Die Formtreue des kompakten Drucksystems war noch nicht optimal, dies kann aber mit dem VX-Teststand nicht endgültig beurteilt werden. Kommerzielle Drucksysteme haben den Vorteil einer höheren Druckauflösung und sind in der Lage, das Pulver vor dem Druck zu verdichten. Nach verfahrenstechnischer Optimierung auf das neue Tinte-Pulver-System ist ein formtreuer Druck mit solchen Anlagen realistisch. Auch Füllgrade $F > 84\%$ sind dann denkbar. Ein Füllgrad $F = 100\%$ bleibt aber unerreichbar. Eine flüssige Drucktinte kann niemals alle Poren einer Pulverschüttung füllen, ohne in benachbarte Zwickel zwischen den Pulverkörnern zu fließen.

13 Zusammenfassung

Der Computer hat die Strategie der Entwicklung neuer Produkte revolutioniert. Mit dem CAD-Verfahren (computer-aided design), das sich mittlerweile in der Industrie als Standardmethode etabliert hat, können heute virtuelle Modelle in nahezu uneingeschränkter Formvielfalt entworfen werden. Das Aussehen, die Haptik und die Funktion der Produkte müssen aber noch immer an realen Formkörpern evaluiert werden. Dies hat einen Bedarf an schnellen Formgebungsmethoden erzeugt, mit denen Prototypen hergestellt werden können (RP: rapid prototyping). Das bisher dominante Formgebungsverfahren, der Spritzguss, taugt dafür nicht, da er ein zu teures Formwerkzeug benötigt, das sich erst in der Großserienproduktion amortisiert.

Aus diesem Grund werden seit einiger Zeit intensiv werkzeugfreie, sogenannte generative Fertigungsverfahren erforscht. Diese ermöglichen eine direkte Umsetzung von CAD-Modellen in reale Formkörper (CAD-CAM). Vorteil dieser neuartigen Produktionskette ist die grundsätzliche Trennung von CAD und CAM (computer-aided manufacturing). Dieses CAD-CAM hat ein riesiges Potential: Modelldateien können ohne Transportkosten über die ganze Welt verschickt und überall dort in reale Formkörper umgesetzt werden, wo die nötigen CAM-Anlagen stehen.

Im Bereich der Prototypenherstellung (RP) hat sich inzwischen eine Anzahl generativer Fertigungstechnologien etabliert, die apparativ einfach und im Betrieb preiswert sind. Eine größere Herausforderung stellt aber das rapid manufacturing (RM) dar, bei dem ganze Kleinserien funktionstüchtiger Produkte oder, besonders interessant, Ersatzteile produziert werden. Dafür müssen die Stabilität, Formtreue und Oberflächengüte der generativ gefertigten Produkte noch verbessert werden. Sie müssen zur Qualität von Spritzgusskörpern aufschließen.

Derzeit wird der CAM-Markt noch von Keramiken und Metallen dominiert, Verfahren wie der 3D-Druck, mit dem sich diese Arbeit befasste, sind aber auch für Kunststoffe bekannt. Bei diesem 3D-Druck werden einzelne Querschnitte eines Körpers mit einem computergesteuerten Druckkopf Schicht für Schicht mit einer Tinte in ein Pulverbett eingeschrieben, das von der Tinte verfestigt wird. Technologisch ist der 3D- eine Weiterentwicklung des 2D-Drucks. Die Anlagen sind entsprechend einfach im Aufbau und kostengünstig in der Anschaffung. Das Verfahren des 3D-Druck besticht mit dem Potential, durch eine Kaskadierung vieler Druckdüsen ganze Kleinserien in konkurrenzlos kurzer Zeit herzustellen. Die gedruckten Formkörper sind aber noch nicht konkurrenzfähig. Um Formverzug zu vermeiden, wird mit sehr wenig Tinte gedruckt. Diese versintert die Pulverkörner nur punktuell, verdunstet dann und lässt einen Formkörper zurück, der hochporös und entsprechend brüchig ist.

Ziel dieser Arbeit war, mit viel Tinte zu arbeiten, um die Poren im Pulver möglichst zu füllen und die Tinte dann durch Polymerisation im Formkörper zu halten. Mit diesem neuen *Verfahren des kompakten 3D-Drucks* waren porenarme und stabile Formkörper zu erwarten.

Erprobt wurden Tinten auf der Basis von radikalisch polymerisierbaren Monomeren. Besonders bewährte sich das Hydroxyethylmethacrylat (HEMA). Es war relativ hochviskos und deshalb optimal verdüsbare, wenig flüchtig, kontrolliert polymerisierbar und mit dem Pulver gut verträglich.

Die radikalische Polymerisation der Tinte wurde in Masse, und im Pulver, also in realen Druckkörpern untersucht. Ein zweikomponentiges Initiatorsystem bestehend aus einer Barbitursäure im Pulver und Kupferionen als Aktivator in der Tinte wurde auf die Anforderungen des kompakten Drucks eingestellt. Die Polymerisation wurde sehr speziell gestaltet: Sie lief während des Druckprozesses nur zu geringem Umsatz ab, um dem Formkörper eine Minimalfestigkeit zu verleihen. Erst direkt nach dem Druck, bei erhöhter Temperatur und zuweilen unter Stickstoff, lief sie rasch und selbstbeschleunigend bis zu einem ausreichend hohen Endumsatz ab. Nur mit dieser Strategie der verzögerten Polymerisation gelang es erstmals, formtreue und verzugsfreie Formkörper herzustellen.

Vor allem wurden aber neue Pulvertypen mit neuartigen, substrukturierten Körnern entwickelt. Mit diesen Pulvern sollte der Hauptnachteil der bisherigen Pulver vermieden werden, dass sie sich viel zu langsam in der Tinte lösen. Die neuen Pulver sollten sich rasch in der Tinte lösen und diese dabei so verdicken, dass sie ortstreu festgehalten wird.

Zunächst wurden Aggregatkörner aus sehr viel kleineren Primärkörnern aufgebaut, wobei es darauf ankam, mit speziellen Präparationsmethoden den Aggregatkörnern die Kugelform zu verleihen, die sie beim Rakeln von dünnen Schichten unbedingt brauchen. Diese hochporösen Aggregatpulver nahmen die Tinte sehr schnell auf. Die Körner waren aber zu instabil und zerbrachen zu leicht, zudem hatten sie zuweilen einen hohlen Kern. Sie konnten durch Sintern verfestigt werden, dabei ging der Vorteil des schnellen AuflöSENS in der Tinte wieder verloren. Deshalb wurden sie aufgegeben.

Als zielführender stellten sich Pulverkörner aus zwei Polymeren heraus (MB2), wobei dem üblichen Thermoplast ein Elastomer zugesellt wurde. Solche Mikroblend-Körner wurden mit Techniken der Suspensionspolymerisation durch Verfahren der in-situ Copolymerisation hergestellt. Die Körner bestanden zum größeren Teil aus einem weichen Elastomer, einem Polymethylacrylat-co-butylacrylat (PMMACoPBA). Es nahm die Tinte schnell auf und führte zudem zur Schlagzähigkeit der gedruckten Formkörper. Wie sich herausstellte, war vollständiges Auflösen des Pulvers in der Tinte nicht unbedingt erforderlich. Die Pulver wurden 3D-Druck spezifisch optimiert: Über den Minderanteil des harten PMMA wurde für gute Fließfähigkeit des Pulvers gesorgt, wobei Fließmittel eingesetzt wurden, und die Schüttdichte wurde maximiert, indem das Pulver möglichst polydispers eingestellt wurde.

Mit den besten MB2-Pulvern wurden ausführliche Drucktests durchgeführt. Wunschgemäß konnte mit einer hohen Tintenmenge gearbeitet werden. Nach dem Druck verblieben nur wenige Poren, deshalb verdunstete nur wenig Tinte und der Schrumpf der Formkörper fiel entsprechend geringfügig aus. Die porenarmen Körper waren nicht wie sonst opak, sondern transluzent. Sie waren erstmals so stabil wie Spritzgusskörper aus kommerziellen schlagzähen Thermoplasten. Damit war das Hauptziel erreicht. Noch ein besonderes Problem konnte mit diesen neuen MB2-Pulvern gelöst werden:

Das nicht bedruckte Restpulver, das nach dem Druck immer abgesaugt wird, muss, um Kosten zu sparen, recycelt werden. Dies erfordert, dass dieses Pulver den Prozess unverändert übersteht. Die war bei den MB2-Pulvern der Fall.

Die Entwicklung konnte nicht ganz abgeschlossen werden. In dieser Arbeit konnte nur mit einem Druckteststand gearbeitet werden. Tests mit höher entwickelten, kommerziellen Druckmaschinen stehen noch aus. Diese sollten noch bessere Formtreue der Formkörper liefern. Dazu sind größere Pulvermengen nötig. Scale-up-Versuche sind im Gang.

14 Experimenteller Teil

Chemikalien

Monomere

Als Monomere wurden für die Suspensions-, Emulsions- und Dispersionspolymerisation sowie als Tinte eingesetzt: Methylmethacrylat (Evonik), Benzylmethacrylat (Merck), Allylmethacrylat (Merck), Butylacrylat (Evonik), und Hydroxyethylmethacrylat (Aldrich).

Monomere für die Suspensions-, Emulsions- und Dispersionspolymerisation wurden im 1L-Maßstab entstabilisiert, wofür sie mit 1 N Natronlauge mehrfach ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet wurden. Entstabilisiertes Monomer wurde kühl gelagert.

Als Tinten wurden Monomere stets stabilisiert verwendet.

Pulver und Pulveradditive

Referenzpulver der Arbeit war das Suspensionspolymerisat des Polypor-Drucksystems der Firma Voxeljet. Als Additive wurden Mikrosilika (Steinwandel GmbH) und Aerosil OX-50 (Evonik) eingesetzt.

Initiatoren

Bei den Suspensionspolymerisationen wurde mit BPO (Merck) initiiert. Bei der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation kam V-50 (Acros) zum Einsatz, bei der Dispersionspolymerisation AIBN (Merck).

BPO und AIBN wurden in Chloroform bzw. Ethanol umkristallisiert. V-50 wurde wie erhalten verwendet.

Teile des Barbitursäure/Kupfer(II)-Initiatorsystems waren: Dilauryldimethylammoniumchlorid (Chemische Fabrik Berg), 1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure (AlfaAesar), 5-n-Butylbarbitursäure (Chemische Fabrik Berg), Kupfer(II)-naphthenat (8 % Cu, ABCR)

Teile des BPO/Toluidin-Initiatorsystems waren: BPO (Merck), N, N-Dimethyl-p-toluidin (Merck), N, N-Dihydroxyethyl-p-toluidin (Aldrich)

Stabilisatoren

Schutzkolloid für die Suspensionspolymerisation war POVAL KL-318 [25-88] (Kuraray). Als sterischer Stabilisator für die Dispersionspolymerisation wurde PDMS-MA 25.000 g/mol (ABCR) verwendet. Zur Herstellung von Aggregatkörnern kamen Disponil FES 27 (Cognis), Natriumdodecylsulfat (Merck), Span 80 (Merck), Mowiol [47-88] (Kuraray), PEG-6000 (Merck) und Triton X-405 (VWR) zum Einsatz.

Lösemittel

Chloroform (VWR), Methanol (VWR), 1-Octanol (Merck), n-Decan (Merck), n-Hexan (VWR)

Weitere Chemikalien

Eisessig 100 % (AppliChem), Kalium-Iodid (Merck), Natriumsulfat (Merck), Natriumthiosulfat 0.01 N (AppliChem), Natriumhydroxid (Merck)

14.1 Geräte und Methoden

DSC-Messungen

Die DSC-Messungen wurden an einer DSC 822 von Mettler Toledo durchgeführt, mit der Bediensoftware StareSoftware verarbeitet und mit Origin 8.6G (OriginLab) ausgewertet. Für die Polymerisationen in Masse wurde HEMA mit den verschiedenen Initiator Komponenten gemischt, mit einer Eppendorfpipette in 40 μL DSC-Tiegel überführt und verschlossen. Die Messungen wurden unter Luftatmosphäre und in Stickstoff durchgeführt.

	c [gew%]	
1-Benzyl-5-phenyl-barbitursäure	0.75	
Kupfer(II)-naphthenat	0.06	
Dilauryldimethylammoniumchlorid	0	0.2
25°C 5h		
5-n-Butyl-barbitursäure	0.75	
Kupfer(II)-naphthenat	0.06	
25°C 5h, 80°C 8h, 150°C 1h, 10 K/min		
BPO	0.06	
DMT (r=0.7)	0.023	
25°C 5h, 80°C 5h, 150°C 1h, 10 K/min		

Zur Bestimmung von Glasübergangstemperaturen wurden 15-20 mg des Polymers in 40 μL DSC-Tiegel eingewogen und der Wärmestrom mit einer Temperaturrampe von 10 K/min im Temperaturbereich von -100°C bis 150°C aufgezeichnet.

Rasterelektronenmikroskopie

Die Aufnahmen wurden an einem Gerät der Firma Topcon, Modell: SM-300 durchgeführt. Die Pulver und Durchschnitte von Druckkörpern wurden vor den Aufnahmen mit Graphitklebepads auf Trägern befestigt und durch die Beschichtung mit Gold leitfähig gemacht.

Transmissionselektronenmikroskopie

Zum Einsatz kamen die Geräte EM 10 und EM 902 (Zeiss) mit CCD-Kameras (EM 10: 2k px, EM 902: 1k px) bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV. Die Bilder wurden mit der Software ImageSP (TRS & SysProg) aufgenommen.

Ultradünnschnitte wurden am Ultramikrotom Ultracut UTC (Leica) präpariert. Hierzu wurden Pulverkörner und Druckkörper in Epoxidharz eingebettet (UHU-Endfest), mit einem Diamantmesser trimm 45 (DiAtome) getrimmt und mit einem Diamantmesser cryo 45 (DiAtome) bei -50°C zu 70-90 nm dünnen Filmen geschnitten. Abschwimmflüssigkeit war ein DMSO/Wasser-Gemisch 60/40. Die einzelnen Schnitte wurden auf Kupfernetzste überführt und getrocknet.

Lichtmikroskopie

Für die LM-Aufnahmen wurde das Gerät Olympus BX50F mit aufgesetzter Digitalkamera XC50 verwendet. Zur Steuerung der Aufnahmen und zu Auswertung der Daten diente die Software analySIS auto (Olympus).

Kanten und Überhänge von Druckkörpern wurden an verschiedenen vorgegebenen Stellen aufgenommen, woraus die Software automatisiert MIA-Aufnahmen (multiple image alignment) generierte. Die jeweiligen Bilder der verschiedenen Stellen setzten sich aus 10 Einzelbildern unterschiedlicher Fokusebenen zusammen (EFI-extended fokal imaging).

Die Partikelgrößenverteilungen der Pulver wurden aus MIA-Aufnahmen einer Pulvermonolage generiert. Hierzu wurden die Pulverkörner durch die Software in ihrer Größe klassifiziert und gezählt. Eine Partikelgrößenverteilung bestand aus mindestens 2000 Messpunkten.

Für die Lösetests wurde ein Tropfen HEMA auf einzelne Pulverkörner gegeben und der Löseprozess als Video aufgezeichnet.

Gelpermeationschromatographie

Die Molmassenverteilungen wurden an der Anlage SP TSP Spectra Series AS100 gemessen. Die Proben wurden über die Säulenkombination PL Mixed D und PL Oligopore geführt und mit einem Brechungsindex-Detektor der Firma Waters (RI 410). Polystyrol-Standards der Firma PSS dienten zur Kalibration. Messdaten wurden über die Software WIN-GPC 7 (PSS) verarbeitet und in Origin 8.6G (OriginLab) ausgewertet.

Als Eluent für PMMA-Proben diene THF. Zur Charakterisierung von PHEMA in fertigen Druckkörpern wurden diese zunächst 3-mal für 24 h in THF zu Teilen gelöst und filtriert. Für das isolierte PHEMA diene DMAc/LiCl als Eluent.

Rakeltest

Pulverproben wurden auf eine Metallplatte aufgehäuft und mit einer Handrakel (Zehntner GmbH) zu 150 μm dünnen Schichten mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \mu\text{m}$ abgezogen.

Bestimmung der Schüttdichte

Die Messung der Schüttdichte war an die DIN ISO 697 angelehnt. Das Pulver wurde aus einem Trichter in einen Normbecher bekannten Volumens geschüttet und gewogen.

Bestimmung des Schüttwinkels

Die Messung des Schüttwinkels war an die ASTM C 1444-99 angelehnt. Das Pulver wurde in einem Trichter vorgelegt. Dieser wurde geöffnet, woraufhin das Pulver auf eine kreisförmige Normfläche floss und den Pulverberg ausbildete. Der Winkel des Pulverbergs wurde gemessen.

Siebvorgang

Die Pulver wurden standardmäßig durch ein Analysesieb mit 10 cm Durchmesser und 180 μm Maschenweite von Superpartikeln befreit. Hierzu wurde das Sieb in die Siebmaschine Vibro (Retsch GmbH) eingespannt und über einen Zeitraum von 4 h fraktioniert.

Zugprüfung

Die gedruckten Prüfkörper mit einer parallelen Steglänge von 17 mm wurden vermessen und in die Prüfmaschine Zwicki-Line 2.5k g (Zwick) eingespannt. Die Prüfkörper wurden bei 25°C mit 2mm/min gedehnt. Die Messkurven wurden mit der Software TestExpert (Zwick) aufgezeichnet.

Zentrifuge

Die MB-Pulver wurden nach der Synthese dreimal mit Wasser gewaschen und für 30 min bei 3750 U/min zentrifugiert. Verwendet wurde die Zentrifuge Allegra X-12R (Beckman Coulter).

Digitalkamera

Die fotografischen Aufnahmen wurden mit einer Digitalkamera Powershot A620 (Canon) aufgenommen.

3D-Druck

Verwendet wurde ein VX-Teststand der Firma Voxeljet mit einem Druckmodul Spectra SL-128 AA mit 128 Einzeldüsen. Jeder Druckversuch wurde über den Eintragsrechner ausgelegt und über die Steuersoftware VX-Testsetup (Voxeljet) durchgeführt. Die Drucktinte HEMA sowie deren Mischung mit 5 gew% EGDMA wurden standardmäßig bei 35°C dosiert.

Poröse Druckkörper wurden mit dem Materialsystem Polypor (Voxeljet) mit einem Füllgrad von 22 % wie in Kapitel 2 beschrieben hergestellt.

Nach derselben Methode wurden kompakte Druckversuche $F = 53 \%$ und $F = 84 \%$ mit den MB2-Pulvern durchgeführt. Dabei wurden folgende Parameter eingestellt.

Füllgrad 84 %

Tropfenparameter			
1.Wert	5.Wert	Modulzahl	Schusszahl
<input type="button" value="Übernehmen"/>	<input type="button" value="Übernehmen"/>	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="10000"/>
<input type="text" value="0.073"/> g	<input type="text" value="0.073"/> g	<input type="text" value="57.03125"/> ng	<input type="text" value="1"/>

Druckparameter bestimmen			
dx	<input type="text" value="14"/> μm	Druckfrequenz	<input type="text" value="5000"/>
dy	<input type="text" value="79"/> μm	Ergebnisse	
dz	<input type="text" value="150"/> μm	Verfahrensgeschwindigkeit	
		<input type="text" value="0.07"/> m/s	
Schüttdichte	<input type="text" value="710"/> kg/m^3	Dosis bezogen auf Pulvermenge	
Fluiddichte	<input type="text" value="1073"/> kg/m^3	<input type="text" value="48.418146"/> %	
Materialdichte	<input type="text" value="1150"/> kg/m^3	bezogen auf Fluid-Pulvergemisch	
Tropfenmasse	<input type="text" value="57.03125"/> ng	<input type="text" value="32.622793"/> %	
<input type="button" value="Tropfenmasse Übernehmen"/>		Füllgrad	
		<input type="text" value="83.735948"/> %	

Füllgrad 53 %

Tropfenparameter			
1.Wert	5.Wert	Modulzahl	Schusszahl
<input type="button" value="Übernehmen"/>	<input type="button" value="Übernehmen"/>	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="10000"/>
<input type="text" value="0.073"/> g	<input type="text" value="0.073"/> g	<input type="text" value="57.03125"/> ng	<input type="text" value="1"/>

Druckparameter bestimmen			
dx	<input type="text" value="22"/> μm	Druckfrequenz	<input type="text" value="5000"/>
dy	<input type="text" value="79"/> μm	Ergebnisse	
dz	<input type="text" value="150"/> μm	Verfahrensgeschwindigkeit	
		<input type="text" value="0.11"/> m/s	
Schüttdichte	<input type="text" value="710"/> kg/m^3	Dosis bezogen auf Pulvermenge	
Fluiddichte	<input type="text" value="1073"/> kg/m^3	<input type="text" value="30.811547"/> %	
Materialdichte	<input type="text" value="1150"/> kg/m^3	bezogen auf Fluid-Pulvergemisch	
Tropfenmasse	<input type="text" value="57.03125"/> ng	<input type="text" value="23.554149"/> %	
<input type="button" value="Tropfenmasse Übernehmen"/>		Füllgrad	
		<input type="text" value="53.286512"/> %	

Das MB1-Pulver wurde zu einem Füllgrad von 41 % mit folgenden Parametern bedruckt.

Tropfenparameter			
1.Wert	5.Wert	Modulzahl	Schusszahl
<input type="button" value="Übernehmen"/>	<input type="button" value="Übernehmen"/>	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="10000"/>
<input type="text" value="0.073"/> g	<input type="text" value="0.072"/> g	Tropfenmasse <input type="text" value="56.640625"/> ng	Relative Stabilität <input type="text" value="0.9863013"/>

Druckparameter bestimmen			
dx	<input type="text" value="21"/> μm	Druckfrequenz	<input type="text" value="5000"/>
dy	<input type="text" value="79"/> μm	Ergebnisse	
dz	<input type="text" value="150"/> μm	Verfahrensgeschwindigkeit <input type="text" value="0.105"/> m/s	
Schüttdichte	<input type="text" value="550"/> kg/m^3	Dosis bezogen auf Pulvermenge <input type="text" value="41.383546"/> %	
Fluiddichte	<input type="text" value="1073"/> kg/m^3	bezogen auf Fluid-Pulvergemisch <input type="text" value="29.270411"/> %	
Materialdichte	<input type="text" value="1150"/> kg/m^3	Füllgrad <input type="text" value="40.657180"/> %	
Tropfenmasse	<input type="text" value="56.640625"/> ng	<input type="button" value="Tropfenmasse Übernehmen"/>	

Polymerisation der Druckkörper

BPO/Toluidin-Initiatorsystem:

Druckquader aus HEMA und MB1-Pulver wurden mit einem Füllgrad von $F = 84\%$ gedruckt. Der Tinte wurden zuvor 0.02 gew% DMT hinzugegeben. Entsprechend einer BPO-Konzentration von 0.06 gew% bezogen auf die Tintenmasse bei 84% Füllgrad wurden dem Pulver 0.03 gew% BPO untergemischt. Der Polymerisationsversuch wurde ohne zusätzliches BPO nur mit dem Restgehalt in den Pulverkörnern wiederholt. Die Druckquader wurden nach der Standardmethode für 5 h bei Raumtemperatur im Drucker gelagert, anschließend im Trockenschrank bei 80°C über 6 h polymerisiert und im Vakuum bei 80°C über Nacht von Restmonomer befreit.

Barbitursäure/Kupfer(II)-Initiatorsystem:

0.06 gew% Kupfer(II)-naphthenat wurden vor dem Druck der Drucktinte zugegeben. 0.75 gew% 5-n-Butylbarbitursäure bezogen auf die Tintenmasse wurden dem Pulver untergemischt. Bezogen auf die Pulvermasse waren es 0.36 gew% bei $F = 84\%$ und 0.23 gew% bei $F = 53\%$. Die Polymerisation der Druckkörper erfolgte ebenfalls nach der Standardmethode. Detaillierte Druckquader wurden alternativ nach der Lagerung über 5 h im Trockenschrank unter einem Stickstoffstrom von 100 cm^3/h für

5 h bei Raumtemperatur polymerisiert. Nach weiteren 6 h bei 80°C, wurde das Restmonomer im Vakuum ausgetrieben.

Vermessen von Druckkörpern

Die Maße der gedruckten Prüfstäbe und Quader wurden mit einer Digitalen Schiebellehre DMV-SL05 (Workzone) gemessen.

Software

Zu Erstellung von Tabellen diente Microsoft Excel 2010. Schemazeichnungen und Strukturformeln wurden in ACD/ChemSketch 11 (ACDLabs) erstellt.

14.2 Synthesen

14.2.1 Aggregatkörner

Emulgatorfreie Emulsionspolymerisationen EP1 und EP2

Die Synthese emulgatorfreier kationisch stabilisierter Partikel wurde in einem 1 L-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffeinlass und einem Teflon-Halbmond-Rührer durchgeführt. Der Kolben wurde mit 600 g vollentsalztem Wasser und 1 g des Initiators 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (V-50) bestückt, in einem Ölbad auf 90°C erhitzt und für 30 min mit Stickstoff gespült. 37.6 g MMA wurden anschließend schnell hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 12 h bei 90°C unter Stickstoff mit 200 U/min gerührt. Der abgekühlte Latex wurde mit einem Papierfilter von groben Aggregaten befreit und hatte dann einen Feststoffanteil von 5.5 gew%.

Die Synthese vernetzter PMMA-Partikel (EP2) für wurde analog durchgeführt. Die Monomermischung bestand dann aus 33.8 g MMA und 3.8 g Allylmethacrylat (ALMA).

Dispersionspolymerisation DP

Die Dispersionspartikel für Präparationsverfahren 3 wurden in einem 250 mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffeinlass und Septum, für das Dosieren von Monomer, durchgeführt. 100 mL n-Hexan wurden unter Stickstoff für 1 h mit einem Ölbad auf 90°C erhitzt und begannen zu refluxieren, was für die nötige Durchmischung sorgte. Diese Bedingungen wurden über den gesamten Reaktionsverlauf konstant gehalten. Über das Septum wurde eine Lösung aus 12 g MMA und 0.15 g Azobis-(isobutyronitril) (AIBN) zugegeben, woraufhin das Reaktionsgemisch eintrübte und nach wenigen Minuten milchig weiß wurde. Nach 4 h wurde das Ölbad entfernt und die Dispersion kühlte ab. Der Feststoffanteil betrug 20 gew%.

Aggregation von EP1-Mikroperlen

10 ml des wässrigen Latex EP1 wurden in ein 20 mL Rollrandglas überführt und anschließend 0.87 mL (0.72 g) 1-Octanol zugegeben. Durch Schütteln wurde eine instabile Emulsion erzeugt. Der Phasentransfer wurde mit der Zugabe von 1.1 mL einer SDS-Lösung (1×10^{-4} mol/L) entsprechend einer SDS-Konzentration von 5×10^{-5} mol/L in der wässrigen Phase eingeleitet. Alternativ wurden 36 mg Span80 entsprechend 5 vol% in der Octanol-Phase gelöst. Zum Partikeltransfer wurde die Emulsion wieder geschüttelt und anschließend mit 200 mg Disponil FES 27 stabilisiert. 5 mL Methanol wurden als Löslichkeitsvermittler zugegeben und lösten die Ölphasen auf. Die Aggregatdispersion wurde direkt im LM charakterisiert. Einige Tropfen wurden auf einem REM-Träger aufgetragen und im Trockenschrank bei 60°C im Vakuum getrocknet.

Aggregation von EP2-Mikroperlen

10 mL der wässrigen Latexdispersion EP2 mit vernetzten PMMA-Partikeln wurden in ein 20 mL Rollrandglas überführt. Eine Mischung aus 0.87 mL MMA (0.82 g) und 36 mg Span80 wurden durch Schütteln darin emulgiert. Dabei gingen die Partikel quantitativ in die Ölphase über, wodurch sich letztere weiß eintrübte. Die Emulsion wurde mit 200 mg Disponil FES 27 stabilisiert und anschließend mit 2 mL einer Emulsion von 20 vol% Decan in Wasser versetzt. Nachdem die Primärpartikel an der Grenzfläche kristallisierten, wurden die Hohlkugeln auf einem Filterpapier bei 40°C getrocknet.

Aggregation von Mikroperlen aus der Dispersionspolymerisation

1 mL des Latex DP1 wurden mit 0.05 g Span 80 (5 vol%) versetzt und in einem 20 mL Rollrandglas in 9 mL einer 2 gew%igen wässrigen Lösung von Mowiol 47-88 durch schütteln emulgiert. Anschließend wurden 5 mL einer Emulsion von 20 vol% Decan in Wasser hinzugegeben, woraufhin sich die vereinigten Ölphasen Hexan und Decan abtrennten. Die Aggregate wurden im Trockenschrank bei 40°C vom Öl und Wasser befreit und zur Untersuchung auf REM-Träger übertragen.

14.2.2 Mikroblend-Pulver

MB1-Pulver

Die Synthese der MB1-Pulver wurde in einem 250 mL Reaktor mit Rückflusskühler, Ankerrührer und dem Einlass einer Pendelhubpumpe durchgeführt. 20 g des Polypor PMMA-Pulvers wurden in 70 g einer 1.3 gew%igen, wässrigen Lösung von POVAL KL-318 [25-88] im Ultraschallbad redispergiert, in den Reaktor überführt und dort bei 330 U/min gerührt. Mit einem Ölbad wurde der Reaktor über 1 h auf 50°C erwärmt. Die verschiedenen Massen an BA wurden mit 0.5 gew% BPO versetzt und zu einem Gesamtvolumen von 15 mL in einer 1.3 gew%igen, wässrigen Lösung des KL-Polymers emulgiert. Diese Emulsion wurde über den Zeitraum von 80 min durch die Pendelhubpumpe (0.19 mL/min) in den Reaktor dosiert. Bei 50°C und 330 U/min wurde die Dispersion für die Zeit t_{quell} (2 h, 8 h, 14 h, 20 h) gerührt, woraufhin die Temperatur für 5h auf 90°C erhöht wurde. Die fertige Suspension wurde dreimal mit Wasser gewaschen und zentrifugiert und anschließend in einem Umluftofen bei 30°C getrocknet. Das isolierte Pulver wurde mit 0.2 gew% Aerosil OX-50 versetzt und durch einen Siebvorgang von Aggregaten größer 180 μm befreit.

Anteil [gew%(Pulver)]	Masse (BA) [g]	Masse (BPO) [mg]
10	2	10
15	3	15
25	5	25
50	10	50

Zur Synthese größerer Pulvermengen für Druckversuche wurden aussichtsreiche Ansätze um den Faktor 10 skaliert und in einem 2L Doppelwandreaktor mit 6-Loch-Flächenrührer unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Das reine BA wurde mit 0.5 gew% BPO versetzt und in dieser Form wieder über einen Zeitraum von 80 min in den Reaktor dosiert. Die Vergleichbarkeit beider Produkte wurde über TEM-Aufnahmen der Mikrophasenmorphologie sichergestellt.

PMMA-Suspensionspolymerisation

Die Synthese von PMMA-Suspensionsperlen wurde in einem 1 L-Doppelwandreaktor mit Rückflusskühler, Stickstoffeinlass und einem 6-Loch-Flächenrührer durchgeführt. Eine Emulsion aus 500 g Wasser mit 5 g POVAL KL-318 [25-88] und 125 g MMA mit 1.25 g BPO (1 gew%) wurde im Reaktor bei Raumtemperatur für 1 h bei 400 U/min gerührt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde die Temperatur durch ein externes Thermostat auf 75°C erhöht und unter Stickstoff für 6h polymerisiert. Die fertige Suspension wurde dreimal mit Wasser gewaschen und zentrifugiert und anschließend in einem Umluftofen bei 40°C getrocknet. Das isolierte Pulver wurde durch einen Siebvorgang von Aggregaten größer 180 μm befreit.

PMMAcoPBA Suspensionspolymerisation

Die Synthese von Copolymerperlen wurde analog der Synthese von PMMA-Suspensionsperlen durchgeführt. Als Monomere wurden 90 g MMA und 60 g BA gemischt und mit 1.5 g (1 gew%) BPO versetzt. Das Pulver wurde nach der Aufarbeitung in einem Umluftofen bei 25°C getrocknet.

MB2-Pulver

Die MB2-Pulver wurden in einem 1 L-Doppelwandreaktor mit Rückflusskühler, Stickstoffeinlass und einem 6-Loch-Flächenrührer hergestellt. Eine Emulsion aus 500 g Wasser mit 5 g POVAL KL-318 [25-88] und 125 g MMA mit 1.25 g BPO (1 gew%) wurde im Reaktor bei Raumtemperatur für 1 h bei 400 U/min gerührt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde die Temperatur durch ein externes Thermostat auf 75°C erhöht und unter Stickstoff für 1 h 15 min (MB2_1) beziehungsweise 1 h 45 min (MB2_2) polymerisiert. Das Thermostat wurde mit Eis gefüllt und der Reaktorinhalt

auf 25°C abgekühlt, was die Polymerisation unterbrach. 62 g BA wurden mit 600 mg BPO versetzt und in den Reaktor überführt. Das Monomer quoll über den Zeitraum von 18 h bei 25°C (MB2_1) beziehungsweise 45°C (MB2_2) in die vorgelegten Kugeldomänen. Dann wurde die Polymerisation bei 75°C unter Stickstoff für 4 h fortgesetzt. Die fertige Suspension wurde dreimal mit Wasser gewaschen und zentrifugiert und anschließend in einem Umluftofen bei 40°C getrocknet. Das isolierte Pulver wurde durch einen Siebvorgang von Aggregaten größer 180 μm befreit und mit 0.2 gew% Aerosil OX-50 versetzt.

15 Literatur

- [1] P C Painter, M M Coleman, *Essentials of Polymer Science and Engineering*, DEStech Pub., Lancaster, PA, US, 2008
- [2] I S Hyatt, J W Hyatt, *Improvement in Processes and Apparatus for Manufacturing Pyroxyline*, US Patent No. 133.229, 1872
- [3] M R Kamal, A I Isayev, S Liu, *Injection Molding Technology and Fundamentals*, Hanser Verlag, München, 2009
- [4] T A Osswald, L Turng , P Gramann, *Incection molding handbook*, Hanser Verlag, München, 2008
- [5] V M Kryachek, Powder Metall Met C+ **7-8** (2004) 336-348
- [6] J R Merhar, Metal Powder Report **5** (1990) 339-342
- [7] B C Mutsuddy, R G Ford, *Ceramic Injection Molding*, Chapman & Hall, London, UK, 1995
- [8] <http://www.custompartnet.com/wu/InjectionMolding>, Stand März 2013
- [9] F Johannaber, *Injection Molding Machienes: A User's Guide*, Hanser Verlag, München, 2007
- [10] A I Liewelyn, Computer Aided Design **5** (1989) 297-302
- [11] *Brachiosaurischer Formenbau*, Form+Werkzeug, Carl Hanser Verlag, München, (4/2008) 57

-
- [12] G Mennig, *Werkzeugbau für die Kunststoffverarbeitung: Bauarten, Herstellung, Betrieb*, Hanser Verlag, München, 2008
- [13] <http://www.boehl-kunststofftechnik.com/>, Stand März 2013
- [14] N Hopkins, R Hague, P Dickens, *Rapid Manufacturing: An Industrial Revolution for the Digital Age*, John Wiley & Sons, West Sussex, UK, 2006
- [15] A Gebhardt, *Generative Fertigungsverfahren*, Hanser Verlag, München, 2007
- [16] S Kumar, J P Kruth, *Materials & Design* **2** (2010) 850-856
- [17] X Yan, P Gu, *Computer-Aided Design* **4** (1996) 307-318
- [18] P A Webb, *J. Med. Eng. Technol.* **24** (2000) 149-153
- [19] A Gebhardt, *RTeJournal* **1** (2004) 1-16
- [20] E Sachs, M Cima, J Cornie, *CIRP Annals-Manufacturing Technology* **1** (1993) 257-260
- [21] E M Sachs, J S Haggerty, M J Cima, P A Williams, *Three-dimensional printing techniques*, US Patent 5204055, 1993
- [22] nach: <http://www.custompartnet.com/wu/3d-printing>, Stand März 2013
Courtesy of CustomPartNet Inc
- [23] <http://replicatorinc.com/blog/2011/07/zcorp-3d-printer-cad-cross-section-clean-up-complete/>, Stand März 2013
- [24] C W Hall, *Method and apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography*, EP 0171069 (A2), 1986
- [25] P F Jacobs, *Rapid Prototyping and Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography*, SME, 1992
- [26] Rapid prototyping: SLA,
http://www.efunda.com/processes/rapid_prototyping/sla.cfm, Stand April 2013

-
- [27] R Liska, J Stampfl, Basics and Applications of Photopolymerization Reactions **3** (2010) 147-173
- [28] F Melchels, J Feijen, D W Grijpma, Biomaterials **24** (2010) 6121-6130
- [29] M Ueda, K Takase, T Kurosawa, *Stereolithography resin compositions and three-dimensional objects made therefrom*, WO 2008/115057 A1, 2008
- [30] http://www.htw-aalen.de/studium/f/n2696_labor_rapid_product_development_/downloads.php?id=1405, Stand April 2013
- [31] S Kumar, JOM **10** (2003) 43-47
- [32] P Calvert, R Crockett, Chem. Mater. **9** (1997) 650-663
- [33] E Uhlmann, K Urban, RTejournal **8** (2011) 1-7
- [34] C R Deckard, *Method and apparatus for producing parts by selective sintering*, US Patent No. 4863538, 1989
- [35] A Wegner, G Witt, RTejournal **9** (2012) 1-21
- [36] T Wohlers, *Wohlers Report*, Wohlers Associates, Fort Collins, 2004
- [37] <http://mariuswatz.com/2007/12/17/object-1-3/>, Stand April 2013
Courtesy of Marius Watz
- [38] S Masood, Rapid Prototyping Journal **2** (1996) 24-33
- [39] S Crump, *Modeling apparatus for three-dimensional objects*, US Patent No. 5340433 A, 1992
- [40] FDM Thermoplastics, http://eu.redeyeondemand.com/Materials_FDM_Thermoplastics.aspx, Stand April 2013
- [41] S Crump, *Process of support removal for fused deposition modeling*, US Patent No. 5.503.785, 1996

-
- [42] 1200es 3D Printer Series, <http://www.dimensionprinting.com/3d-printers/printing-productspecs1200series.aspx>, Stand April 2013
- [43] <https://shop.germanreprap.com/index.php?page=product&info=254>, Stand November 2013
- [44] Fused Deposition Modeling, <http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/482408>, Stand April 2013
- [45] E M Sachs, J S Haggerty, M J Cima, P A Williams, *Three-dimensional printing techniques*, US Patent No. 5204055, 1993
- [46] I M Kellner, *Materialsysteme für das pulverbettbasierte 3D-Drucken*, Herbert Utz Verlag, München, 2013
- [47] X Li, L Zhang, X Yin, *Scripta Materiala* **67** (2012) 380-383
- [48] U Kaufmann, U Harrysson, P Johander, W Bauer, *Advances in Sci. and Tech.* **45** (2006) 720-725
- [49] J Moon, J E Grau, V Knezevic, M J Cima, E M Sachs, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (2002) 755-762
- [50] K Lu, W T Reynolds, *Powder Technology* **187** (2008) 11-18
- [51] H Kawisawa, K Minigawa, K Ida, K Maekawa, K Halada, *Materials Transaction* **46** (2005) 2574-2581
- [52] W F Jandeska, *Aluminium/magnesium 3D-Printing rapid prototyping*, US Patent No. 2006045787, 2006
- [53] R Ronald, *3D printing powder compositions and method of use*, WO2013043908, 2013
- [54] G J Gibbsons, R Williams, P Purnell, E Farahi, *Advances in Applied Ceramics* **109** (2010) 287-290

-
- [55] S Irsen, B Leukers, H Seitz, C Tille, *Materialsystem für das 3D-Drucken*, DE102006029298, 2007
- [56] B Lozo, M Stanic, S Jamnicki, S J Poljacek, T Muck, *JIST* 52 (2008) 51004(1)-51004(8)
- [57] J Bredt, S Clark, W Derek, M Dicologero, *Thermoplastic powder material system for appearance models from 3D printing systems*, WO2004113042, 2004
- [58] P Patirupanusara, W Suwanpreuk, T Rubkumintara, J Suwanprateeb, *J. Mater. Process. Tech.* **207** (2008) 40-45
- [59] B Kim, K Hong, K Park, D Park, Y Chung, S Kang, *J. Korean Neurosurg. Soc.* **52** (2012) 541-546
- [60] A Müller, K Krishnan, E Uhl, G Mast, *J. Cranio. Surg.* **14** (2003) 899-914
- [61] <http://www.voxeljet.de/systems/produkte/3d-drucker/>, Stand April 2013
- [62] C M Cheah, C K Chua, H S Ong, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **20** (2002) 368-374
- [63] J I Segal, R I Campbell, *Rapid Prototyping Journal* **7** (2001) 90-98
- [64] <http://www.exponentialtimes.net/sites/default/files/emvideo-youtube-PS9mccwoXAQ.jpg>, Stand April 2013
- [65] R A Buswell, R C Soar, A G F Gibb, A Thorpe, *Automat. Constr.* **16** (2007) 244-231
- [66] G N Levy, R Schindel, J P Kruth, *CIRP Annal-Manufacturing Technology* **52** (2003) 589-609
- [67] A Sridhar, D Attanasio, *RTEjournal* **7** (2010) 1-12
- [68] Daten nach: T Wohlers, *Wohlers Report 2010*, Wohlers Associates, Fort Collins, 2010
- [69] T Wohlers, *Wohlers Report 2011*, Wohlers Associates, Fort Collins, 2011

-
- [70] VX4000 3D-Drucksystem: <http://www.voxeljet.de/systems/vx-4000/#>, Stand April 2013
- [71] Materialdaten: http://www.voxeljet.de/fileadmin/Voxeljet/Systems/voxeljet_Material_2012_dt.pdf, Stand April 2013
- [72] J Bredt, T Anderson, D Russell, S Clark, M Dicologero, *Verfahren für dreidimensionales Drucken*, DE 60008778 T2, 2005
- [73] I Ederer, J F Günther, D Günther, *Materialsystem und Verfahren zum Verändern von Eigenschaften eines Kunststoffbauteils*, DE 102007049058 A1, 2009
- [74] K Kashani-Shirazi, Self-hardening material and process for layerwise formation of models, US Patent No. 2010/0291314 A1, 2010
- [75] C Kottlorz, Diplomarbeit (2009) TU Darmstadt
- [76] K Utaloff, Diplomarbeit (2011) TU Darmstadt
- [77] J Presser, Dissertation (2011) TU Darmstadt
- [78] H P Le, JIST **42** (1998) 49-62
- [79] Datenblatt Spectra SL-128 AA: <http://www.fujifilmusa.com/shared/bin/PDS00008.pdf>, Stand April 2013
- [80] U Schubert, W Meyer, E Kazancioglu, B J de Gans, Macromol. Rapid Commun. **25** (2004) 292-296
- [81] J E Fromm, IBM J. Res. Dev. **28** (1984) 322-333
- [82] P Calvert, Chem. Mater. **13** (2001) 3299-3305
- [83] U Schubert, P J Smith, E Tekin, Soft Matter **4** (2008) 703-713
- [84] N Reis, B Derby, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **625** (2000) 117
- [85] C Ainsley, N Reis, B Derby, J. Appl. Phys. **97** (2005) 094903 1-6

-
- [86] C Wohlfarth, M D Lechner, *Landolt-Börnstein-Viscosity of pure organic liquids and binary liquid mixtures*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2009
- [87] U Schubert, B J de Gans, L Xue, U S Agarwal, *Macromol. Rapid Commun.* **4** (2005) 310-314
- [88] S B Fuller, E J Wilhelm, J M Jacobson, *J. Microelectromech. Syst.* **11** (2002) 54-60
- [89] H M Jaeger, S R Nagel, *Rev. Mod. Phys.* **68** (1996) 1259-1273
- [90] H J Herrmann, J P Hovi, S Luding, *Physics of Dry Granular Media*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2010
- [91] H M Laeger, S R Nagel, *Science* **255** (1992) 1523-1531
- [92] http://www.wordtmann.com/passivhaus_droeper.html, Stand Oktober 2013
- [93] <http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/765706>, Stand Oktober 2013
- [94] J N Roux, *Phys. Rev.* **61** (2000) 6802-6836
- [95] D Schulze, *Pulver und Schüttgüter: Fließeigenschaften und Handhabung*, Springer-Verlag, Berlin, 2006
- [96] S Herminghaus, *Adv. Phys* **54** (2005) 221-261
- [97] A Santomaso, P Lazzaro, P Canu, *Chem. Eng. Soc.* **58** (2003) 2857-2874
- [98] Angelehnt an: ASTM C 1444-99, *Standard test method for measuring the angle of repose of free flowing mold powders*, 1999b
- [99] H H Zhu, J Y K Fuh, L Lu, *Int. J. Mach. Tool Manu.* **47** (2007) 249-298
- [100] M J Powell, *Powder Technology* **25** (1980) 45-52
- [101] H Barthel, L Rösch, J Weis, *Fumed Silica – Production, Properties and Applications in Organosilicon Chemistry Set: From Molecules to Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008

-
- [102] B A Miller-Chou, J L Koenig, Prog. Polym. Sci. **28** (2003) 1223-1270
- [103] H Mehrer, *Springer Series in solid state science 155: Diffusion in Solids*, Springer-Verlag, Berlin, 2007
- [104] P W Atkins, J de Paula, *Atkin 's Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2001
- [105] A Einstein, *Investigations on the theory of the Brownian movement*, Methuen&Co Ltd., London, 1926
- [106] M A Islam, Physica Scripta. **70** (2004) 120-125
- [107] N L Thomas, A H Windle, Polymer **23** (1982) 529-542
- [108] C Y Hui, K C Wu, C Ronald, E J Kramer, J Appl. Phys. **61** (1987) 5137-5149
- [109] G Rossi, P A Pincus, P G de Gennes, Europhys. Lett. **32** (1995) 391-396
- [110] A S Argon, R E Cohen, A C Patel, Polymer **40** (1999) 6991-7012
- [111] K Ueberreiter, F Asmussen, J. Polym. Sci. **57** (1962) 187-198
- [112] K Ueberreiter, F Asmussen, J. Polym. Sci. **57** (1962) 199-208
- [113] A Pfister, Macromol. Mat. And Eng. **290** (2005) 99-113
- [114] T Wang, R Partel, B Derby, Soft Matter **4** (2008) 2513-2518
- [115] J P Fouassier, Rapra Review Reports 100, **9** (1998) 1-133
- [116] C Decker, Polym. Int. **45** (1998) 133-141
- [117] T P Davis, K Matyjaszewski, *Handbook of radical polymerization*, John Wiley and Sons, Hoboken, US, 2002
- [118] K Ikemura, T Endo, Dent. Mat. J. **29** (23010) 109-121


-
- [119] K Ruppert, K Kerscher, *Denture base material that is fracture-resistant after curing and is obtained from autopolymerizing or cold-polymerizing compositions*, US Patent 20120309864 A1, 2012
- [120] P Rempp, EW Merrill, *Polymer Synthesis*, Hüthig&Wepf, 1986
- [121] B Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005
- [122] D Stoye, G Beuschel, *Lackharze: Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*, Hanser Verlag, München, 1996
- [123] X Feng, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **63** (1992) 1-18
- [124] X Feng, Z Zhang, K Qiu, *Chin. J. Polym. Sci.* **10** (1992) 250-257
- [125] P S Achary, D Joseph, R Ramaswamy, *J Adhesion* **34** (1991) 121-136
- [126] H Brederbeck, B Föhlisch, R Franz, G Grahe, P Petranyi, K Posselt, H Sigel, E Tag, W Wirths, *Die Makromolekulare Chemie* **92** (1966) 70-90
- [127] S Reiss, *Polymerisierbares Mehrkomponenten-Prothesenausgangsmaterial, insbesondere für Dentalprothesen*, DE 102008056293A1, 2008
- [128] R Hecht, M Ludsteck, *Initiator system for acid dental formulations*, WO 02092023, 2002
- [129] I Yuji, K Yoshinori, K Toru, *Polymerization initiator composition controlling polymerization at interface and curable composition containing same*, EP0480785, 1992
- [130] K Ikemura, T Endo, *J. Appl. Polym. Sci.* **72** (1999) 1655-1668
- [131] K Horie, I Mita, H Kambe, *J Polym. Sci. Part-A1* **6** (1968) 2663-2676
- [132] C Elvira, B Levenfeld, B Vazquez, J S Roman, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **34** (1996) 2783-2789
- [133] E Rabinowitch, *Trans. Faraday Soc.* **33** (1937) 1225-1233

-
- [134] R L Bowen, H Argentar, J. Appl. Polym. Sci. **17** (1973) 2213-2222
- [135] H Becker, Dissertation (2003) TU Darmstadt
- [136] A P Nising, Dissertation (2006) Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
- [137] A G Marin, H Gelderblom, A Susarrey-Arce, A van Houselt, L Lefferts, J Gardniers, D Lohse, J H Snoeijer, PNAS **109** (2012) 16455-16458
- [138] O D Velev, A M Lenhoff, E W Kaler, Science **287** (2000) 2240-2243
- [139] S H Hong, J H Moon, J M Lim, S H Kim, S M Yang, Langmuir **21** (2005) 10416-10421
- [140] G R Yi, T Thorsen, V N Manoharan, M J Hwang, S J Jeon, D J Pine, S R Quake, S M Yang, Adv. Mater. **15** (2003) 1300-1304
- [141] G R Yi, V N Manoharan, S Klein, K R Brzezinska, D J Pine, F F Lange, S M Yang, Adv. Mater. **14** (2002) 1137-1140
- [142] O D Velev, K Furusawa, K Nagayama, Langmuir **12** (1996) 2374-2384
- [143] O D Velev, K Furusawa, K Nagayama, Langmuir **12** (1996) 2385-2391
- [144] O D Velev, K Nagayama, Langmuir **13** (1997) 1856-1859
- [145] S M Klein, V N Manoharan, D J Pine, F F Lange, Colloid Polym. Sci. **282** (2003) 7-13
- [146] J W Goodwin, R H Ottewill, R Pelton, G Vianello, D E Yates, Brit. Polym. J. **10** (1978) 173-180
- [147] J W Goodwin, J Hearn, C C Ho, R H Ottewill, Coll. Polym. Sci. **252** (1974) 464-471
- [148] R Zentel, M Egen, Macromol. Chem. Phys. **205** (2004) 1479-1488

-
- [149] S M Klein, V N Manoharan, D J Pine, F F Lange, *Langmuir* **21** (2005) 6669-6674
- [150] W C Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **5** (1954) 249-256
- [151] R C Pasquali, M P Taurozzi, C Bregni, *Int. J. Pharm.* **356** (2008) 44-51
- [152] K G Marinova, R G Alargova, N D Denkov, O D Velez, D N Petsev, I B Ivanov, R P Borwankar, *Langmuir* **12** (1996) 2045-2051
- [153] B R Saunders, B Vincent, *Adv. Colloid Interface Sci.* **80** (1999) 1-25
- [154] S Spahn, Dissertation (2008) TU Darmstadt
- [155] J D Joannopoulos, S G Johnson, J N Winn, R D Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, Princeton University Press, Princeton, 2008
- [156] A D Dinsmore, M F Hsu, M G Nikolaides, M Marquez, A R Bausch, D A Weitz, *Science* **298** (2002) 1006-1009
- [157] J G Liu, D L Wilcox, *J. Mater. Res.* **10** (1995) 84-94
- [158] A M Donald, E J Kramer, *J. Appl. Polym. Sci.* **27** (1982) 3729-3741
- [159] J Silberberg, C D Han, *J. Appl. Polym. Sci.* **22** (1978) 599-609
- [160] H Kanai, V Sullivan, A Auerbach, *J. Appl. Polym. Sci.* **53** (1994) 527-541
- [161] D G Gilbert, A M Donald, *J Mater. Sci.* **21** (1986) 1819-1823
- [162] L A Cutter, *Impact modified methylmethacrylate polymer*, US Patent No. 4.598.123, 1986
- [163] M W Witman, *Impact modified polycarbonates*, US Patent No. 4.299.928, 1981
- [164] L A Utracki, *Adv. Polym. Technol.* **5** (2003) 33-39
- [165] W Brostow, R Chiu, I M Kalogeras, A Vassilikou-Dova, *Materials Letters* **62** (2008) 3152-3155

-
- [166] T G Fox, Bull. Am. Phys. Soc. **1** (1956) 123
- [167] S G Ross, A H E Müller, K Matyjaszewski, Macromolecules **32** (1999) 8331-8335
- [168] B W Brooks , *Free Radical Polymerisation: Suspensions* in *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005
- [169] G D Verros, D S Achilias, G I Giannoukos, Polym. Eng. Sci. **51** (2011) 670-678
- [170] F Jahanzad, S Sajjadi, B W Brooks, Ind. Eng. Chem. Res. **44** (2005) 4112-4119
- [171] C Kotoulas, C Kiparissides, Chem. Eng. Sci. **61** (2006) 332-346
- [172] S Hashim, B W Brooks, Chem. Eng. Sci. **57** (2002) 3703-3714
- [173] C B Bucknall, Pure Appl. Chem. **73** (2001) 897-912
- [174] Daten nach: Produktdatenblatt HIPS,
<http://www.plasticsintl.com/datasheets/Polystyrene.pdf>, Stand Juni 2013
- [175] Daten nach: Produktdatenblatt ABS, http://xahax.com/subory/Spec_ABS.pdf,
Stand Juni 2013





Christoph Kottlorz

Teichhausstraße 40

64287 Darmstadt


Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt,

Dipl.-Ing. Christoph Kottlorz





Christoph Kottlorz

Teichhausstraße 40

64287 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt,

Dipl.-Ing. Christoph Kottlorz



Lebenslauf

Ausbildung

- 07/2012-07/2013 **Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF**
Fortsetzung der Dissertation
- 02/2010-06/2012 **Deutsches Kunststoff-Institut**
Dissertation auf dem Thema: „3D-Druckverfahren für kompakte und mechanisch stabile Formkörper“
- 12/2009 **Abschluss: Diplom-Ingenieur**
- 06/2009-12/2009 **Deutsches Kunststoff-Institut**
Diplomarbeit auf dem Thema: „Neue Materialien für den dreidimensionalen Druck - Hoch quellbare PMMA-Pulver auf der Basis von Aggregatkörnern“
- 10/2006-12/2009 **Technischen Universität Darmstadt**
Chemie Hauptstudium mit den Schwerpunkten Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
- 10/2004-09/2006 **Technischen Universität Darmstadt**
Chemie Grundstudium, Vordiplom
- 09/1995-07/2004 **Friedrich-Dessauer-Gymnasium Aschaffenburg**
Abschluss mit Abitur

Darmstadt,

Dipl.-Ing. Christoph Kottlorz